Über feste Hydrosole von Metallhydroxyden und -oxyden.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Hans Büttner

aus **Zittau** i. Sa.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1914.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Paal und **Hantzsch.**

Leipzig, den 19. Mai 1914.

Der Procancellar.

Kirchner.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität zu Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. C. Paal,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, spreche ich auch an dieser Stelle für sein mir stets in reichem Maße bewiesenes Wohlwollen und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank aus.

Inhaltsangabe.

Seite

Theoretischer Teil 7
Experimenteller Teil 16
Darstellung von protalbinsaurem Natrium 16
A.
Darstellung der kolloidalen Hydroxyde bezw. Oxyde von Vanadium, Molybdän, Cer, Thorium und Zirkonium 17
I. Reduktion von Ammoniummetavanadat durch Hydrazinhydrat: Kolloidales $VO(OH)_2$ 17
II. Reduktion von Ammoniummolybdat 25
a) Durch Hydrazinhydrat: Kolloidales $MoO(OH)_3$ 25
b) Durch Wasserstoff in der Schüttelente 30
III. Kolloidales Cerihydroxyd 32
IV a) Kolloidales Thoriumhydroxyd 36
b) Kolloidales Zirkoniumhydroxyd 36
a) 1. Darstellung von kolloidalem Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ aus Thoriumsulfat $Th(SO_4)_2$ unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium 37
2. Versuch zur Darstellung von kolloidalem Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ aus Thoriumchlorid $ThCl_4 \cdot 9\,H_2O$ 39
b) Versuch zur Darstellung von kolloidalem Zirkoniumhydroxyd in fester Form aus Zirkoniumoxychlorid $ZrOCl_2 + 8\,H_2O$ 40
B.
Darstellung der kolloidalen Hydroxyde der Metalle der Platingruppe 41
Ia) Kolloidales Rutheniumtrihydroxyd 42
b) Kolloidales Rutheniumtetrahydroxyd 48
II. Kolloidales Osmiumtetrahydroxyd 50
III. Kolloidales Rhodiumtrihydroxyd 55
IV. Kolloidales Iridiumtetrahydroxyd 58
V. Kolloidales Palladiumhydroxydul 61
VI. Kolloidales Platinhydroxydul 63
Kolloidales Rhodium, dargestellt durch Reduktion mit Formaldehyd 66

Theoretischer Teil.

Wenn man in die Zeit zurückgreift, in der es gelang, der Tatsache auf den Grund zu kommen, daß Metalle und Metallsalze, welche unter gewöhnlichen Bedingungen in Wasser völlig unlöslich sind, unter gewissen Umständen eine besondere Art von Lösung bilden können, so ist unter den damaligen Forschern Graham zu nennen, der anfangs der 50er Jahre eine befriedigende wissenschaftliche Erklärung für diese Erscheinung geben konnte. Er war es, der die chemischen Verbindungen einteilte in Kristalloide, Körper, die die Fähigkeit besitzen, die tierische Membran zu passieren und Körper, die das nicht oder nur in ganz beschränktem Maße vermögen, in Kolloide, „leimartige", weil der Leim der charakteristischste Vertreter dieser Gruppe war.

Die Kolloide teilte er weiter ein und zwar nannte er die in Wasser oder in einem anderen Lösungsmittel gelösten „Sole" und die darin durch Elektrolyte abgeschiedenen „Gele".

Daß es sich hier nicht um ideale Lösungen, sondern um Pseudolösungen, d. h. um Lösungen handelte, die die Körper in allerfeinsten Suspensionen enthielten, die aber so fein sind, daß sie durch die gewöhnlichen optischen Hilfsmittel nicht zu erkennen sind, wurde besonders durch die optischen Versuche festgestellt, die Tyndall mit kolloidalen Lösungen vornahm. Er beobachtete nämlich, daß durch kolloidale Lösungen ein Lichtkegel zerstreut wird, und daß dies Licht polarisiert ist. Da nun aber zerstreutes polarisiertes Licht reflektiertes

Licht ist, konnte Tyndall annehmen, daß diese Pseudolösungen kleinste Teilchen enthalten, die immer noch groß genug sind, die Lichtwellen zu polarisieren. Diese Annahme wurde bestätigt in den Arbeiten von Siedentopf und Zsigmondi, die mit einem von ihnen erfundenen Ultramikroskop diesbezügliche Versuche mit kolloidalen Lösungen vornahmen.

Nachdem man durch diese neue Errungenschaft einen so großen Schritt vorwärts getan hatte, blieb nun aber die Frage noch offen, ob Gelatine- und Eiweißlösungen und dergleichen als echte Lösungen zu bezeichnen seien. Man konnte wohl unter dem Ultramikroskop Teilchen erkennen, aber ihre Menge war äußerst gering, sodaß man im Zweifel war, ob vielleicht der größere Teil dieser Substanzen in echter Lösung wäre.

Diese Zweifel wurden behoben durch die im Jahre 1906 von H. Bechhold[1] gefundene Methode der Ultrafiltration, durch die es ihm gelang, gelöstes Eiweiß, Lösungen von Gelatine usw. durch genügend dichte Filter von ihrem Lösungsmittel, dem Wasser, zu trennen.

Außer Eiweiß und Gelatine erwiesen sich auch andere Stoffe als Suspensionen oder Emulsionen, die man vorher mit großer Bestimmtheit als echte Lösungen bezeichnet hatte.

Eine weitere Bestätigung der Annahme der Pseudolösungen brachte in neuerer Zeit Bredig[2] in seinen Versuchen, die darauf beruhten, daß er durch elektrische Kathodenzerstäubung von Metalldrähten, z. B. Gold, Platin, Silber unter Wasser kolloidale Lösungen dieser Metalle herstellen konnte.

Im folgenden sollen nur kurz die wichtigsten Arbeiten verschiedener Forscher angeführt werden, die wertvolle Beiträge zur Kenntnis über die Natur der Kolloide geliefert haben.

---

[1] Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin, Dresden 1912.
[2] Bredig, Anorg. Fermente, Leipzig 1901.

Im Jahre 1853 gelang es Kühn[1] die lösliche Kieselsäure herzustellen und aus dem Jahre 1861 datiert Grahams[2] Beschreibung des von ihm hergestellten Kieselsäurehydrosols.

Weiter sind die Arbeiten von H. Schulze zu erwähnen, in denen er die Darstellung der Hydrosole des Arsensulfids[3] und des Antimonsulfids[4] beschreibt; ferner die Arbeiten von Winssinger[5] über die von ihm dargestellten Hydrosole von verschiedenen Metallsulfiden.

In späterer Zeit ging man dann daran, auch die Elemente selbst in den Kreis dieser Betrachtungen zu ziehen.

So gelang es dem Amerikaner Carey Lea[6] verschiedene, schon ihrer Farbe nach zu unterscheidende Modifikationen des Silberhydrosols darzustellen, die er anfangs allerdings als allotrope Modifikationen dieses Metalls auffaßte.

Auch Wöhler[7] hatte schon in den 50er Jahren Silber in kolloidaler Form erhalten, jedoch glaubte er in dieser Lösung ein Silberoxydulsalz vor sich zu haben. Er behandelte zitronensaures Silber mit Wasserstoff bei 100° und führte so das weiße Salz in eine dunkelbraune Masse über, die durch Auswaschen auf dem Filter zuerst Zitronensäure abgab, dann aber selbst mit roter Farbe in Lösung ging.

Mit dem Hydrosol des Goldes beschäftigte sich hauptsächlich Zsigmondi[8]; er war der erste, der den Cassius'schen Goldpurpur als das durch Zinnsäure geschützte Goldhydrosol erkannte. Während er anfangs diesen Goldpurpur aus den Hydrosolen des Goldes und der Zinnsäure herstellte, verfuhr

---

[1] Journ. f. prakt. Chemie 59 I [1899].
[2] Annalen **121**, 36 [1862].
[3] Journ. f. prakt. Chemie **25**, 431 [1882].
[4] Journ. f. prakt. Chemie **27**, 320 [1883].
[5] Bull. de la soc. chim. **49**, 452.
[6] Ber. Ref. XXII, 645 [1849].
[7] Annalen **30**, 1.
[8] Annalen **301**, 361 [1891].

er in neuerer Zeit folgendermaßen: Er reduzierte eine alkalische Goldchloridlösung mit Formaldehyd und erhielt so eine rote, vollkommen klare Flüssigkeit[1], die alle Eigenschaften einer kolloidalen Lösung zeigte; er konnte sie durch Dialyse reinigen und durch Elektrolyte eine Fällung bewirken.

Während es Bredig, wie schon erwähnt, gelang Goldhydrosol durch Kathodenzerstäubung eines Golddrahtes unter Wasser darzustellen, gelangte A. Gutbier[2] zu einer kolloidalen Goldlösung — allerdings in sehr starker Verdünnung — durch Reduktion einer Goldchloridlösung mit Hydrazinhydrat; dasselbe erreichte F. Henrich[3] durch Reduktion mit mehrwertigen Phenolen. Durch ebendiese Reduktionsmittel erhielten beide Forscher später das Silberhydrosol[4].

Lottermoser und E. v. Meyer[5] untersuchten die Einwirkung verschiedener Säuren und Salze, ferner der Halogene auf kolloidales Silber und konnten dabei konstatieren, daß durch Säuren, außer durch Salzsäure, stets fein verteiltes molekulares Silber ausfiel. Auf Zusatz von Salzsäure dagegen fiel Chlorsilber, Subchlorid und unlösliches graues Silber.

Dem Cassius'schen Goldpurpur analog ist der von Lottermoser[6] dargestellte Silberpurpur, zu dem er auf folgende Weise gelangte: Er stellte eine Lösung von gleichen Teilen 10%iger Silbernitratlösung und 10%iger Ammoniumcitratlösung her, der bis zur schwach alkalischen Reaktion etwas Ammoniak zugegeben war; diese Mischung goß er in eine Lösung von 4 g Zinnchlorür in wenig Wasser, die vorher unter Zusatz von 150 ccm einer 5%igen Ammoniumcitrat-

---

[1] Annalen **301**, 29.
[2] Ztschr. f. anorg. Chemie **31**, 449 [1902].
[3] Ber. XXXVI, 1903, 609.
[4] Ztschr. f. anorg. Chemie **32**, 350 [1902]; Ber. XXXVI, 1903, 615.
[5] Journ. f. prakt. Chemie **56**, 241 [1897].
[6] Anorg. Kolloide, 53, Stuttgart 1901.

lösung durch Ammoniak genau neutralisiert worden war. So erhielt er das feste Hydrosol des Silberpurpurs in Gestalt eines schwarzvioletten, feinen Niederschlags, der mit reinem Wasser ein tiefbraunes Hydrosol bildete.

Bei dem Versuch, in analoger Weise die Quecksilberverbindungen herzustellen, stieß derselbe Forscher[1] auf Schwierigkeiten insofern, als sich bei Reduktionen von Merkurosalzen durch Phenylhydrazin, Traubenzucker oder Acetaldehyd immer nur graues Quecksilber abschied. Durch Anwendung von Eiweiß jedoch erreichte er, daß die Ausscheidung von unlöslichem Quecksilber auf längere Zeit verzögert wurde.

Dieselbe Beobachtung machten beim kolloidalen Silber auch Lottermoser und E. v. Meyer[2], denen es gelang, durch die schützende Wirkung von Eiweiß längere Zeit haltbare kolloidale Silberlösungen herzustellen. Ihre Versuche ergaben, daß in einem mit Eiweiß versetzten Silberhydrosol durch Elektrolyte erst dann Gelbildung eintrat, wenn auch das Eiweiß gelatiniert war. Es wird also das gegen Elektrolyte wenig beständige Hydrosol durch das beständigere Kolloideiweiß geschützt.

Lobry de Bruyn[3] hatte schon vorher eine Anzahl kolloidaler anorganischer Stoffe in Gelatinelösung dargestellt, wie kolloidales Silber, Quecksilber und Gold, ferner zahlreiche Sulfide und Hydroxyde, Silberchromat, Kupferferrocyanid usw.

Auf diese Weise hatte man erreicht, längere Zeit haltbare kolloidale Lösungen von Metallen darzustellen, aber alle diese mannigfaltigen Methoden der Darstellung krankten daran, daß man diese Pseudolösungen nur in sehr geringer Konzentration erhalten konnte, in welcher Form sie praktisch kaum verwertbar waren.

---

[1] Anorg. Kolloide, 55, Stuttgart 1901.
[2] Anorg. Kolloide, 50, Stuttgart 1901.
[3] Chem. Centralblatt II, 888 [1900].

Alle Versuche, die Hydrosole aus dem flüssigen in den festen Zustand überzuführen, waren bisher fehlgeschlagen, da man noch kein Mittel hatte, das eine Koagulation und Gelbildung hintanhielt. Wie bereits erwähnt, übt im Cassiusschen Goldpurpur die Zinnsäure einen schützenden Einfluß aus, und Bredig[1] hat gezeigt, daß durch gewisse Zusätze, z. B. Gelatine auch Elektrolyte in ihren Koagulationswirkungen Hydrosolen gegenüber ganz bedeutend geschwächt werden können.

Daher war von größter Bedeutung eine von C. Paal[2] gefundene neue Darstellungsweise kolloidaler Metalle, mit deren Hilfe es gelingt, feste Hydrosole von großer Beständigkeit zu erhalten.

Auf eine Mitteilung W. Fahrions[3] hinweisend, berichtet C. Paal in seiner Arbeit „Über die Einwirkung ätzender Alkalien auf Eialbumin", daß eine gewisse Analogie in dem Verhalten des Eialbumins gegen ätzende Alkalien einerseits und gegen Säuren andrerseits bestehe. Er führt etwa folgendes aus:

Durch gemäßigte Einwirkung verdünnter Mineralsäuren in der Wärme wird Albumin nur ungefähr zur Hälfte in wasserlösliche Produkte (Salze der Albumosen und Peptone) umgewandelt, zur anderen Hälfte bildet sich ein unlösliches hochmolekulares Spaltungsprodukt (Antialbumid, Hemialbumin), das erst durch energische Behandlung mit Säuren in lösliche Verbindungen übergeht. In ähnlicher Weise wird nun durch verdünnte, ätzende Alkalien in der Wärme das Eialbumin zwar bis auf einen unbedeutenden Rest völlig gelöst, beim Ansäuern scheidet sich aber ein erheblicher Teil der vorher als Alkalisalze in Lösung befindlichen Spaltungsprodukte

---

[1] Bredigs Handbuch der angew. phys. Chemie, Bd. VIII [1907] Allgemeine Chemie der Kolloide, S. 54.

[2] Ber. XXXV, 2195—2244 [1902].

[3] Chemiker-Zeitung **19**, 1000 [1895].

wieder aus. Dieser Niederschlag widersteht, wie C. Paal fand, einer tiefgreifenden Spaltung in erheblichem Maße. Neben dieser bei der alkalischen Hydrolyse auftretenden durch Säuren ausfällbaren Substanz entsteht auch in reichlicher Menge ein in Wasser lösliches Produkt. Da sich bekanntlich die Albuminosen und Peptone durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol nur unter großem Verlust an Material und meist dann nicht völlig von anorganischen Salzen befreien lassen, wendete Paal, um die bei der Spaltung von Eiweiß mit ätzenden Alkalien entstehenden Produkte in möglichst aschefreiem Zustande zu gewinnen, die Dialyse gegen Wasser an. Auf diese Weise gelang es ihm, nach dem später zu beschreibenden Verfahren, sowohl den durch Säuren in der alkalischen Lösung entstehenden Niederschlag, als auch die im Filtrat verbleibende wasserlösliche Substanz und die Salze dieser Produkte frei von anderen Beimengungen zu erhalten. Ihres entschieden sauren Charakters wegen nannte er das erste Produkt Protalbinsäure, das zweite Lysalbinsäure.

Paal fand nun, daß diesen beiden Säuren eine spezifisch hohe schützende Wirkung Kolloiden gegenüber zukommt. Die erhaltenen kolloidalen Lösungen ließen sich auf Zusatz von einer der beiden Säuren erhitzen und zur Trockne bringen, ohne daß Ausflockung eintrat, sodaß es ihm möglich war, eine große Anzahl jahrelang haltbarer Metallhydrosole in festem Zustande herzustellen. Es ist sogar gelungen, auch ganz unlösliche organische Verbindungen, wie z. B. Indigo[1] mit Hilfe dieser Protalbin- und Lysalbinsäuren in Hydrosole überzuführen.

Vermöge ihres Säurecharakters sind diese Eiweißspaltungsprodukte fähig, mit Metallen Salze zu bilden, von denen die Alkali- und Erdalkalisalze löslich, die der Schwermetalle unlöslich oder schwer löslich sind. Paal gelangte nun zu dem Resultat, daß beim Lösen der Schwermetallsalze der

[1] Ztschr. f. angew. Chemie, 1090, 1902.

Protalbin- und Lysalbinsäure in Natronlauge, ätzenden und kohlensauren Alkalien die Metalle in Form ihrer Hydroxyde bezw. Carbonate durch das Alkali verdrängt, aber nicht unlöslich abgeschieden, sondern durch die als Schutzkolloide wirkenden Eiweißspaltungsprodukte in kolloidaler Lösung gehalten werden.

In diesen Lösungen sind also die Metalle durch die gewöhnlichen Fällungsmethoden nicht nachweisbar. Da die nativen Eiweißstoffe dasselbe eigenartige Verhalten zeigen, so nahm man früher an, das Metall befinde sich in den Eiweißkörpern in sogenannter „organischer" Bindung.

Paal konnte jedoch durch verschiedene Versuche nachweisen, daß das Schwermetall in ganz andrer Form in den alkalischen Lösungen der Protalbin- und Lysalbinsäure enthalten sein müsse. Die Richtigkeit dieser Auffassung ergab sich aus folgenden Versuchen.

Wurde z. B. ein durch Salzsäure zersetztes Eisensalz dieser beiden Spaltungsprodukte gegen Wasser dialysiert, so war schon nach ganz kurzer Zeit Eisen im Außenwasser nachzuweisen, während bei der Dialyse der im Alkali gelösten Schwermetallsalze im Außenwasser das Metall nicht nachzuweisen war, wohl aber gingen geringe Mengen protalbin- und lysalbinsaures Alkali in das Außenwasser über. Befände sich das Metall in „organischer" Bindung, so müßten wohl beide diffundieren.

Dies bestätigte auch ein weiterer Versuch C. Paals:

Löst man das Silbersalz einer der beiden Säuren in wässrigem Ammoniak und dialysiert man die Lösung, so findet sich schon nach kurzer Zeit im Außenwasser Silber als Silberoxyd-Ammoniak. Es mußte also hier das Silber als Silberoxyd freigeworden und in Lösung gegangen sein. Wenn sich das Metall wirklich in organischer Bindung befände, könnte Ammoniak schwerlich das Silber aus den Molekülen der beiden Salze herauslösen.

Seit Jahren ist nun von Paal eine große Anzahl von Metallen und Metallsalzen mit Hilfe der hohen schützenden Wirkung dieser beiden Eiweißspaltungsprodukte als flüssige und feste Sole hergestellt worden.

Meine Aufgabe war es zunächst die kolloidalen Reduktionsprodukte von Ammoniummetavanadat $(NH_4)VO_3$ und Ammoniummolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ teils durch Reduktion mit Hydrazinhydrat, teils durch Wasserstoff, des weiteren die kolloidalen Hydroxyde des Cer, Thorium und Zirkonium und der Metalle der Platingruppe in fester Form unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid darzustellen.

Im Anschluß daran wurde noch das kolloidale Rhodium hergestellt.

Experimenteller Teil.

Wie schon erwähnt, benutzte ich zu meinen Versuchen das Natriumsalz der Protalbinsäure, das ich nach der von C. Paal[1] angegebenen Methode darstellte.

In die in einem Kolben befindliche Lösung von 15 Teilen Ätznatron in 500 Teilen Wasser wurden 100 Teile käufliches Eialbumin in kleinen Anteilen eingetragen und durch Schütteln eine möglichst gleichmäßige Verteilung bewirkt. Hierauf wurde auf dem Wasserbade solange erhitzt, bis alles mit Ausnahme eines geringen flockigen Restes gelöst war, was ungefähr eine Stunde dauerte. Während des Erhitzens machte sich eine stetige Entwickelung von Ammoniak bemerkbar. Nachdem von dem ungelösten Rückstand filtriert war, wurde die Lösung in einer großen Porzellanschale solange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, wobei unter Aufschäumen reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung stattfand.

Nach ungefähr 12stündigem Stehen hatte sich die Protalbinsäure teils in feinen Flocken, teils in größeren Klumpen abgesetzt, die auf dem Filter gesammelt und mit wenig Wasser abgewaschen wurden.

Um das protalbinsaure Natrium herzustellen, wurde dieser Niederschlag in Natronlauge gelöst und diese Lösung der Dialyse unterworfen. Die Dialyse war als beendet anzusehen, als im Außenwasser mit Silbernitrat nur noch eine weiße

[1] Ber. XXXV, II, 2197 [1902].

Fällung entstand, die auf Zusatz von Salpetersäure wieder verschwand. Der Dialysatorinhalt wurde sodann filtriert, in einer Schale auf dem Wasserbade eingeengt, wobei eine Hautbildung durch beständiges Rühren vermieden werden mußte, und in zähflüssigem Zustande noch heiß in ein Vakuum über Schwefelsäure gebracht. Dadurch wurde das Salz in Form einer gelben, spröden, blasigen Masse erhalten.

Zur Bestimmung des Natriumgehaltes wurden einige Gramm getrocknet.

1. 0,4742 g Substanz = 0,0498 g Na_2SO_4 = 3,4 % Na.
2. 0,5489 g „ = 0,0564 g „ = 3,3 % „
3. 0,4099 g „ = 0,0420 g „ = 3,32 % „

Die Substanz wurde verascht, der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser ausgelaugt und in diesem Auszug das Natrium als Sulfat bestimmt.

A.

Darstellung der kolloidalen Hydroxyde bez. Oxyde von Vanadium, Molybdän, Cer, Thor und Zirkon.

I. Reduktion von Ammoniummetavanadat durch Hydrazinhydrat unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

Da in der Literatur über die Darstellung von niederen Oxyden bez. Hydroxyden des Vanadiums in kolloidaler Form durch Reduktion von Vanadinsäure außerordentlich wenig zu finden ist, war es interessant, die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ammoniummetavanadat eingehend zu untersuchen.

Versetzt man die wässrige Lösung von Ammoniummetavanadat mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat, so beginnt schon in der Kälte die Reduktion; die Farbe der Lösung geht

allmählich von blaugrün nach dunkelolivgrün (Mischfarbe von Blau und Gelb). Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion wesentlich beschleunigt. Man erhält so die kolloidale Lösung des Reduktionsproduktes, das sich ohne Zusatz von protalbinsaurem Natrium je nach der Konzentration der Lösung mehr oder weniger schnell abzuscheiden beginnt. Bei Anwendung des genannten Schutzkolloides aber tritt in einem ca. 30 %igen Produkt erst nach tagelangem Stehen eine nennenswerte Abscheidung ein, sodaß es möglich ist, nachdem die Beimengungen durch Dialyse in einem Pergamentdialysator und eventuell eingetretene Abscheidungen durch Filtrieren entfernt sind, das Reduktionsprodukt durch Einengen und Trocknen in fester Form zu erhalten.

Ansatz eines 50 %igen Präparates:

0,5 g protalbinsaures Natrium
0,5 g Vanadium = 1,14 g m-Vanadat
ca. 3 Tropfen Hydrazinhydrat
Alkali.

Zu der mit Alkali versetzten Lösung des protalbinsauren Natriums in 25 ccm Wasser wurde die in 20 ccm gelöste Menge des Ammoniummetavanadats gegeben und diesem Gemisch einige Tropfen Hydrazinhydrat zugefügt.

Das Eintreten der Reduktion machte sich bemerkbar durch Auftreten von Gasblasen, wobei die Färbung des Gemisches allmählich in schwarzgrün überging. Durch mäßiges Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion wesentlich beschleunigt. So wurde das Hydrosol als schwarzgrüne Flüssigkeit erhalten. Nach dem Erkalten wurde sie dialysiert, um überschüssiges Alkali und Hydrazinhydrat zu entfernen. Nach einigen Stunden zeigte sich das Diffusat hellgrün gefärbt, sodaß es sich notwendig machte, auf Anwesenheit von Vanadium zu prüfen; es waren geringe Spuren nachweisbar.

Unter öfterem Auswechseln des Dialysatorwassers war die Dialyse nach ca. 10 Stunden beendet, und es wurde nunmehr eine kleine Probe des Produktes bei niederer Temperatur eingeengt unter Zusatz von einem Tropfen Hydrazinhydrat. Der Rückstand, von einer etwas schmierigen Beschaffenheit, war in warmem Wasser mit grüner Farbe löslich. In der Hauptmenge hatte sich nach längerem Stehen ein feiner Niederschlag abgeschieden, der wasserunlöslich war. Deshalb wurde das Produkt nicht weiter verarbeitet, sondern ein weiteres Präparat angesetzt, das auf 0,5 g protalbinsaures Natrium nur 0,33 g Vanadium enthielt:

40 %ig.

0,5 g protalbinsaures Natrium (25 ccm H_2O)
0,33 g Vanadium = 0,752 g Vanadat (40 ccm H_2O)
Hydrazinhydrat
Alkali.

Der Ansatz geschah in derselben Weise.

Wie bei dem vorhergegangenen Präparat zeigten sich hier dieselben Erscheinungen.

Nach beendeter Dialyse wurde zunächst wieder eine kleine Portion bei ganz niederer Temperatur auf dem Wasserbade unter Zusatz von einem Tropfen Hydrazinhydrat eingeengt und dann im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

Der dunkelgrüne Rückstand bildete spröde Lamellen und war gut wasserlöslich. Darauf wurde die ganze Menge des Sols in derselben Weise eingeengt und getrocknet; der Rückstand war von derselben Beschaffenheit und ebenfalls gut wasserlöslich.

Bevor jedoch zu dem Trocknen geschritten werden konnte, mußte die Flüssigkeit filtriert werden, da sich auch in diesem 40 %igen Sol ein feiner Niederschlag — allerdings in bedeutend geringerer Menge — nach längerem Stehen abgesetzt hatte.

Es wurde daher im folgenden noch ein Präparat angesetzt, das in bezug auf den Metallgehalt nur 30%ig war:

5 g protalbinsaures Natrium (60 ccm H_2O)
2,14 g Vanadium = 4,87 g Vanadat (100 ccm H_2O)
Hydrazinhydrat
Alkali.

Um einer eventuell auch hier noch eintretenden Abscheidung des Gels entgegenzutreten, wurden 0,5 g Mannit in wässriger Lösung zugegeben. Zu der mit Alkali versetzten wässrigen Lösung des protalbinsauren Natriums wurde die wässrige Lösung des Mannits gegeben, dazu die Vanadatlösung und zu diesem Gemisch tropfenweise Hydrazinhydrat. Darauf wurde $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade schwach erwärmt und ca. 2 Tage dialysiert, unter 2stündigem Wechsel des Außenwassers.

Nach Beendigung der Dialyse wurde wieder eine kleine Probe in der oben beschriebenen Weise zur Trockne gebracht; es zeigten sich wieder dieselben Erscheinungen, der Rückstand von spröder lamellenartiger Beschaffenheit war wieder gut in Wasser löslich mit grüner Farbe. Eine Abscheidung war auch nach längerem Stehen bei diesem 30%igen Präparat nicht wahrzunehmen.

Bei dem Einengen größerer Quantitäten aber zeigte sich, daß die Rückstände, die nicht die rein dunkelgrüne Farbe besaßen, weniger gut in Wasser löslich waren und verschiedene Färbungen in ihren wässrigen Lösungen zeigten. Der Grund hierfür war wohl darin zu suchen, daß durch das lange Zeit dauernde Einengen auf dem Wasserbade die Berührung mit der Luft eine teilweise Reoxydation herbeiführte, trotz des wiederholten Zusatzes von Hydrazinhydrat. Um nun die vorhandene Flüssigkeitsmenge auf ein kleines Volumen zu bringen, ohne eine Reoxydation befürchten zu müssen, wurde versucht, die Lösung durch Destillation im Vakuum einzuengen.

Aber schon während des Evakuierens des Apparates zeigte sich eine starke Schaumbildung der Flüssigkeit, die durch Erwärmen natürlich wesentlich erhöht wurde. Deshalb machte es sich notwendig, das Vakuum durch einen seitlich am Manometer angebrachten Hahn zu regulieren, d. h. von Zeit zu Zeit zu vermindern; natürlich mußte peinlichst darauf geachtet werden, daß die Temperatur nicht zu hoch stieg. Auf diese Weise wurde erreicht, daß dieses Produkt während des Eingengens so wenig wie möglich mit der Luft in Berührung kam.

Die Rückstände, schwarzgrüne, spröde Lamellen, waren wieder gut wasserlöslich, fielen aber in bezug auf die Farbe ihrer Lösungen ganz verschieden aus, und zwar schwankte die Färbung von gelbbraun bis dunkelgrün.

Nach mehrstündigem Stehen an der Luft nahmen die gelbbraunen Lösungen eine grüne Färbung an.

Verhalten der wässrigen Lösung gegen Elektrolyte:

Eine 1% an Metall enthaltende Lösung dieses Produktes wurde mit dem doppelten Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt: es trat keine Veränderung ein, auch nicht beim Versetzen mit dem 10fachen Volumen. Dagegen trat beim Kochen eine Trübung ein mit einem Farbenumschlag ins Blaugrüne.

Zusätze von beliebigen Mengen einer gesättigten Dinatriumphosphatlösung riefen auch beim Erwärmen keine Veränderung hervor.

Auf Zusatz von geringen Mengen einer $^1/_1$ n Chlorcalciumlösung trat eine Trübung ein, die beim Erwärmen in eine schmutzigweiße, flockige Abscheidung überging, die sich als irreversibles Gel erwies.

Auf Zusatz von ca. $^1/_2$ Volumen der angewendeten Flüssigkeitsmenge von gesättigter Chlorcalciumlösung trat schon in der Kälte irreversible Gelbildung ein.

Analyse dieses 30%igen Produktes.

Die Substanz wurde zunächst, nachdem sie ca. 10 Stunden bei 40° im Trockenschrank und ca. 14 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet worden war, im Porzellantiegel verascht und der Rückstand mit heißem Wasser ausgelaugt, um das Natrium zu entfernen. Dabei zeigte sich, daß dieser wässrige Auszug nicht unbedeutende Mengen Vanadium enthielt.

Daher wurde in dem Filtrat zunächst das Vanadium bestimmt nach der Merkuronitratmethode von H. Rose[1].

In dem das Natrium enthaltenden Filtrat wurde das Natrium in der üblichen Weise als Sulfat bestimmt.

Das Vanadium wurde als V_2O_5 bestimmt.

1. Analyse:

Angew. Substanzmenge: 0,2008 g.

Gefunden:

0,0111 g Na_2SO_4 = 0,00359 g Na = 1,79% Na
0,1048 g V_2O_5 = 0,05887 g V = 29,32% V
= 68,26% $V(OH)_4$ = 48,56% VO_2.

2. Analyse:

Angew. Substanzmenge: 0,2056 g.

Gefunden:

0,0107 g Na_2SO_4 = 0,00347 g Na = 1,68% Na
0,1084 g V_2O_5 = 0,06086 g V = 29,60% V
= 68,91% $V(OH)_4$ = 48,1% VO_2.

3. Analyse:

Angew. Substanzmenge: 0,2055 g.

Gefunden:

0,0110 g Na_2SO_4 = 0,00356 g Na = 1,73% Na
0,1083 g V_2O_5 = 0,0608 g V = 29,6% V
= 68,91% $V(OH)_4$ = 48,1% VO_2.

[1] Treadwell, Analytische Chemie, Bd. II, S. 225.

Da nun die Anwesenheit des protalbinsauren Natriums es unmöglich machte, durch Titration mit Kaliumpermanganat die Oxydationsstufe festzustellen, bis zu der das Ammoniummetavanadat durch Hydrazinhydrat reduziert wird, wurde eine Reduktion ohne Schutzkolloid vorgenommen. Um eine Reoxydation durch den Sauerstoff der Luft soweit nur irgend möglich zu verhindern, wurde im kohlensauren Medium dialysiert, wozu folgende Apparatur notwendig war:

Der Dialysator wurde unter eine große Glasglocke gebracht, die luftdicht auf einer geschliffenen Glasplatte stand; seitlich waren in der Glasglocke zwei Öffnungen angebracht zwecks Zu- und Ableitung des Dialysatorwassers, das aus destilliertem Wasser bestand, aus dem durch permanentes Durchleiten von CO_2 die Luft verdrängt war. Am oberen Ende der Glocke war die Zu- und Ableitung für das Kohlendioxyd angebracht; alle diese Leitungen gingen durch gutschließende Gummistopfen.

Es wurden drei Parallelversuche gemacht, die annähernd dieselben Resultate lieferten.

Bemerkenswert war, daß während der Dialyse bedeutende Mengen einer Vanadiumverbindung diffundierten; bereits nach 3—4stündiger Dialyse war das Diffusat stark grünblau gefärbt.

Nach beendeter Dialyse wurden zweimal je 10 ccm des Dialysats entnommen und einerseits der Sauerstoff, andrerseits das Vanadium bestimmt[1].

1. Gefunden: 0,0592 g V_2O_5
= 0,0332 g V_2
0,0260 g Sauerstoff.

Zur Titration wurden gebraucht 6,75 ccm $^1/_{10}$ n $KMnO_4$-Lösung =
0,0054 g O
0,0206 g O.

[1] Nach der oben angegebenen Merkuronitratmethode.

Also kommen auf 0,0332 g V_2 0,0206 g O
= $V_2O_{3,95}$ = $VO_{1,97}$.

2. Gefunden: 0,1244 g V_2O_5
= 0,0698 g V_2
0,0546 g Sauerstoff.

Zur Titration wurden gebraucht 16,5 ccm $^1/_{10}$ n $KMnO_4$-Lösung = 0,0132 g Sauerstoff
0,0414 g Sauerstoff.

Also kommen auf 0,0698 g V_2 0,0414 g O
= $V_2O_{3,79}$ = $VO_{1,89}$.

3. Gefunden: 0,0897 g V_2O_5
= 0,0503 g V_2
0,0394 g Sauerstoff.

Zur Titration wurden gebraucht 11 ccm $^1/_{10}$ n $KMnO_4$-Lösung = 0,0088 g Sauerstoff
0,0306 g Sauerstoff
= $V_2O_{3,88}$ = $VO_{1,94}$.

Es liegt somit das Vanadindioxyd als Kolloid vor und zwar voraussichtlich als Hydrat.

Daß hier in der Tat ein Hydrat vorlag, wurde durch folgenden Versuch dargetan.

Die 1 g Vanadium entsprechende Menge Ammoniummetavanadat (2,28 g $(NH_4)VO_3$) wurde ohne Anwendung des Schutzkolloids mit Hydrazinhydrat reduziert und dann in der oben beschriebenen Weise im kohlensauren Medium dialysiert. Nach beendeter Dialyse wurde sodann das Reduktionsprodukt das sich teilweise in Form eines feinen schwarzgrünen Niederschlags abgeschieden hatte, im Vakuum in einer Kohlendioxydatmosphäre getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Der

spröde, körnige Rückstand war leicht löslich in heißem Wasser mit dunkelgrüner Farbe.

Um nun den Wassergehalt zu bestimmen, wurde das Produkt in einem Schiffchen in einer schwer schmelzbaren Röhre erhitzt, durch die reiner Stickstoff geleitet wurde. Bevor der Stickstoff, der aus einer Bombe geliefert wurde, die Röhre passierte, wurde er durch ein Zehnkugelrohr geleitet, das mit stark alkalischer Hydrosulfitlösung (50 g $Na_2S_2O_4$ in 250 ccm Wasser und 40 ccm Natronlauge — 50 g Ätznatron in 70 ccm Wasser —) beschickt war; zwecks Trocknung passierte der Stickstoffstrom einen Turm mit Ätzkali. Zur Wasseraufnahme wurde an das Ende der Apparatur ein Chlorcalcium-U-Rohr angeschlossen.

Die Wasseraufnahme betrug:

0,1202 g = 0,227 g OH.

In dieser Substanzmenge, die diese Menge Wasser abgegeben hatte, wurde sodann die vorhandene Menge Vanadium bestimmt.

0,8109 g Substanz enthielten 0,3611 g Vanadium, woraus hervorging, daß auf 1 Vanadium 2 Hydroxylgruppen kommen. Da nun nach den vorhergegangenen Bestimmungen das Verhältnis von Vanadium zu Sauerstoff ungefähr wie 2 : 4 gefunden ist, muß die Formulierung für das Hydrat

$V_2O_2(OH_4)$ oder $VO(OH)_2$

lauten.

II. Reduktion von Ammoniummolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

a) Durch Hydrazinhydrat.

1. Unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

Ansatz eines 50 %igen Produktes:

1,25 g protalbinsaures Natrium

1,25 g Mo = 2,32 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

Hydrazinhydrat.

2,32 g Ammoniummolybdat wurden in 100 ccm Wasser gelöst, darauf mit einer Lösung von 1,25 g protalbinsaurem Natrium in 100 ccm Wasser versetzt und zu dieser hellgelb gefärbten Mischung 8 Tropfen Hydrazinhydrat gegeben. Die Lösung färbte sich nach ca. $^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade über Grün und Blau endlich dunkelrotbraun, ohne daß eine Abscheidung eintrat. Um dieses Reduktionsprodukt vor jeder Einwirkung des Luftsauerstoffs zu schützen, wurde es in der oben angegebenen Weise im kohlensauren Medium dialysiert.

Im ersten Diffusat waren nach ca. 6stündiger Dialyse beträchtliche Mengen Molybdän nachweisbar; ebenso fanden sich im 2. und 3. Diffusat noch bedeutende Mengen vor.

Nach beendeter Dialyse wurden einige Proben des Dialysats vorsichtig auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum getrocknet; es hinterblieben schwarzbraune, leicht zerreibliche Lamellen, die sich in warmem Wasser mit dunkelbrauner Farbe leicht lösten.

Daß bei diesem Produkt durch Dialyse bedeutende Mengen Molybdän verloren worden waren, zeigt folgende Analyse:

Die Substanz wurde zunächst bei ca. 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

In 0,2702 g Substanz wurden gefunden:

0,0404 g Na_2SO_4 = 0,0131 g Na = 4,84 % Na
0,1066 g MoO_3 = 0,0710 g Mo = 26,30 % Mo.

Ein weiteres in derselben Weise dargestelltes Produkt, das auf 1 g protalbinsaures Natrium 0,5 g Molybdän enthielt, also 33,3 %ig war, enthielt auf

0,2474 g getrocknete Substanz

0,0358 g Na_2SO_4 = 0,0116 g Na = 4,69 % Na
0,0801 g MoO_3 = 0,0534 g Mo = 21,60 % Mo.

In diesen Analysen wurde das Molybdän ebenso wie das Vanadium nach der oben ausführlich besprochenen Merkuronitratmethode bestimmt.

Um nun die Oxydationsstufe dieses Reduktionsproduktes zu bestimmen, wurde

2. eine Reduktion ohne protalbinsaures Natrium

vorgenommen.

2 g Ammoniummolybdat = 1,0871 g Mo = 1,63 MoO_3 in 200 ccm Wasser gelöst, wurden mit 6 Tropfen Hydrazinhydrat versetzt und auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Dabei ging die Färbung der Flüssigkeit unter Gasentwicklung über Grün, Blau nach Rotbraun, und schon nach kurzer Zeit trat eine starke Abscheidung eines rostbraunen Niederschlags ein, mit dem die noch rotbraune Lösung im kohlensauren Medium dialysiert wurde.

In den ersten Diffusaten war Molybdän in größeren Mengen nachweisbar. Nach beendeter Dialyse wurde ein aliquoter Teil des Dialysats, dessen äußere Beschaffenheit sich während der Dialyse nicht geändert hatte, in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat titriert und gleichzeitig in einem entsprechenden, gleich großen Teile, das Molybdän bestimmt.

Bei der ersten Titration wurden verbraucht 10,48 ccm $^1/_{10}$ n $KMnO_4$-Lösung

= 0,008384 g Sauerstoff.

In dem entsprechenden Teile wurden an Molybdän gefunden: 0,2477 g MoO_3 = 0,1651 g Mo.

$$\begin{array}{r} 0{,}2477 \\ -\ 0{,}1651 \\ \hline 0{,}0826 \\ -\ 0{,}0084 \\ \hline \end{array}$$

0,0742 g Sauerstoff.

Daraus ergibt sich das Verhältnis von Molybdän zu Sauerstoff wie 1:2,7, also ist zu schließen auf ca. $Mo_2O_{5,4}$.

Die zweite Titration ergab den Verbrauch von 14,25 ccm $^1/_{10}$ ccm $KMnO_4$-Lösung

$$= 0{,}0114 \text{ g Sauerstoff.}$$

Ferner wurde gefunden:

$$0{,}2456 \text{ g } MoO_3 = 0{,}1631 \text{ g Mo,}$$

woraus sich nach der oben angeführten Rechnung ergibt: $Mo_2O_{5,16}$.

Eine dritte und vierte Analyse ergaben:

$$Mo_2O_{5,24} \text{ und } Mo_2O_{5,16}.$$

Das Reduktionsprodukt (Lösung mit Niederschlag) wurde nun im kohlensauren Medium im Vakuum eingeengt und getrocknet. Der rotbraune Rückstand, der in Wasser nicht löslich war und wahrscheinlich aus einem Hydrat bestand, wurde in der beschriebenen Weise im Stickstoffstrom vom Wasser befreit, wobei die Temperatur ungefähr auf 120° gehalten wurde.

Nach Klason[1] entspricht dieses rotbraune Hydrat der Formel $MoO(OH)_3 = Mo_2O_5 + 3H_2O$.

Die Substanz bildete nach dem Trocknen ein schwarzblaues Pulver, das in Wasser zum großen Teil mit dunkelblauer Farbe, in heißer konzentrierter H_2SO_4 mit hellblauer Farbe völlig löslich war.

Bei einem Versuch, zu dem 1,3933 g vakuumtrockne Substanz angewendet wurden, betrug die Gewichtsdifferenz 0,2952 g, also betrug das Gewicht des dehydratisierten Produktes 1,0981 g.

Diese Menge wurde dann im Sauerstoffstrom zu MoO_3 geglüht und ergab so:

[1] Ber. **34**, 148 [1901].

$$\begin{array}{r} 1{,}1693 \text{ g } MoO_3 \\ -\ 1{,}0981 \text{ g } MoO_x \\ \hline 0{,}0712 \text{ Sauerstoff.} \end{array}$$

Es hatte also eine Sauerstoffzunahme von 0,0712 g stattgefunden.

Da nun 1,1693 g MoO_3 = 0,7795 g Mo und infolgedessen 0,3898 g die dieser Menge MoO_3 entsprechende Menge Sauerstoff ist, so ergibt sich aus der Differenz von 0,3898 und 0,0712 die in dem Reduktionsprodukt anwesende Menge Sauerstoff, woraus sich für Molybdän und Sauerstoff das Verhältnis ergibt:

$$Mo_2O_{4,9}.$$

Die Berechnung des vom Chlorcalciumrohr aufgenommenen Wassers auf Hydroxyl führte zu der Formulierung $MoO(OH)_3$.

Zur Kontrolle wurde noch folgende Bestimmung ausgeführt. Es wurde wieder wie angegeben ein Reduktionsprodukt ohne protalbinsaures Natrium hergestellt und in der geschilderten Weise vom Wasser befreit.

Diesmal sollte in der Lösung des getrockneten Reduktionsproduktes der Sauerstoff durch Titration mit Kaliumpermanganat und das Molybdän nach der Merkuronitratmethode bestimmt werden. Da das Produkt völlig nur in heißer konzentrierter Schwefelsäure löslich war, wurde es darin gelöst, die Lösung verdünnt und in zwei gleiche Teile geteilt.

In dem einen Teile wurden gebraucht 0,00561 g Sauerstoff, in dem anderen 0,0845 g MoO_3 = 0,05633 g Mo gefunden.

Daraus ergab sich:

$$Mo_2O_{5,22}.$$

In einem weiteren Versuch wurde das Reduktionsprodukt direkt im Sauerstoffstrom in MoO_3 übergeführt.

Angewendet wurden 0,2182 g Substanz, gefunden 0,2323 g MoO_3 = 0,1550 g Mo.

Daraus ergab sich wieder annähernd Mo_2O_5, nämlich:

$$Mo : O = 1 : 2{,}45.$$

b) Reduktion von Ammoniummolybdat durch Wasserstoff unter Anwendung von kolloidalem Palladium als Katalysator.

Angewendet wurden 0,3 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ = 0,2446 g MoO_3 = 0,163 g Mo und 0,015 g 50% Metall enthaltendes kolloidales Palladium als Katalysator. Die Reduktion wurde in der Liebigschen Schüttelente vorgenommen. Die Absorption betrug in der ersten Stunde ca. 32 ccm, während welcher Zeit die Farbe der Lösung von olivbraun in rotbraun überging; in der zweiten und dritten Stunde ging die Absorption schon ungleich langsamer vor sich, und in der Lösung trat eine leichte Trübung ein, die nach Verlauf von ca. 2 Tagen zu einer starken Abscheidung eines schwarzen Schlammes führte, während die überstehende Lösung nur noch ganz schwach orangegelb gefärbt war.

Da, wie gesagt, die Reduktion schon nach den ersten Stunden außerordentlich langsam vor sich ging, wurde versucht, die Wasserstoffabsorption durch Temperatur- und Druckerhöhung zu beschleunigen. Auf diese Weise wurden im Laufe von weiteren 3 Tagen noch 33,4 ccm Wasserstoff absorbiert, sodaß die Gesamtabsorption, auf 0° und 760 mm Druck reduziert, 60,36 ccm Wasserstoff betrug.

60,36 ccm Wasserstoff = 0,005432 g Wasserstoff
= 0,0435 g Sauerstoff.

Daraus ergab sich das Verhältnis:

$$Mo : O = 1 : 1{,}41 \text{ oder } Mo_2O_{2,82}.$$

Zur weiteren Charakterisierung des schwarzen Schlammes, der sich während der ganzen Operation abgeschieden hatte,

wurde zunächst versucht, ihn in einer entsprechenden Menge Schwefelsäure zu lösen, und die Liebigsche Ente erwärmt; doch löste sich anscheinend nur ein geringer Teil des Schlammes. Darauf wurde der Inhalt der Ente filtriert, mit Wasser und dann mit Alkohol-Äther ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt war in heißen verdünnten und konzentrierten Säuren nur sehr wenig löslich; in Salzsäure mit hellroter Farbe.

Eine zweite in derselben Weise vorgenommene Reduktion ergab auch annähernd dasselbe Resultat wie der erste Versuch, nämlich:

$$Mo_2O_{2,92}.$$

Auch zeigten sich hier dieselben Erscheinungen in der Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption.

Um das Reduktionsprodukt weiter zu analysieren, wurde bei diesem Versuch der gesamte Inhalt quantitativ aus der Schüttelente gebracht und der Schlamm auf einem bei 105° getrockneten, gewogenen Filter gesammelt und bei eben dieser Temperatur getrocknet. Das Filtrat hatte eine hellgelbbraune Farbe.

Der getrocknete Niederschlag wog 0,2330 g.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurde ein beliebiger, abgewogener Teil dieser Menge in einem U-Rohr, das in einem Ölbad hing, 1—2 Stunden in einem, wie oben angegeben, gereinigten Stickstoffstrom auf ca. 160° erhitzt und das abgegebene Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Für 0,1195 g angewendete Substanz betrug die Wasserabgabe 0,0108 g, sodaß für die gesamte Menge 0,0211 g Wasser in Rechnung zu bringen waren.

0,163 g Mo entsprechen 0,204 g Mo_2O_3.

Nach Abzug des gefundenen Wassers war das Gewicht des Produktes 0,2119 g, das nun weiter auf den Gehalt an Molybdän analysiert wurde.

Es ergab sich ein Gehalt an 0,1069 g MoO_3 = 0,0713 g Mo in 0,1089 g Substanz.

Palladium wurde in dieser Menge gefunden 0,0080 g; da der Katalysator 50 %ig war, mußten 0,0160 g in Abzug gebracht werden.

0,1069
— 0,0160
0,0909
— 0,0713
0,0196 g Sauerstoff.

Daraus ergab sich: $Mo_2O_{3,2}$.

Das Filtrat der Aufschlämmung wurde eingeengt und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand, der sich allmählich intensiv blau färbte, wurde in Königswasser gelöst, in welcher 0,0307 g Molybdän, aber kein Palladium gefunden werden konnte.

Da 0,1089 g getrocknete Substanz 0,1069 g MoO_3 = 0,0713 g Mo enthielten, so kamen auf die gesamte Menge 0,2084 g MoO_3 plus der im Filtrat gefundenen Menge 0,0307 g MoO_3 = 0,2391 g MoO_3 = 0,1594 g Mo, angewendet wurden 0,2445 g MoO_3 = 0,163 g Mo; demnach wurden also 0,0036 g Mo zu wenig gefunden.

III. Kolloidales Cerihydroxyd $Ce(OH)_4$.

Mit der Darstellung des kolloidalen Oxyds bez. Hydroxyds dieses Metalls haben sich besonders Biltz und Arthur Müller beschäftigt.

Biltz dialysierte, wie The Svedberg[1] berichtet, einfach wässrige Nitratlösungen im Kühnschen Pergamentschlauch und konnte so die kolloidalen Lösungen von Ceri-, Chromi-, Ferri-, Aluminium- und anderen Metalloxyden (Hydroxyden) bereiten.

[1] Die Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen, 259, 266, Dresden 1909.

Er erhielt nach 4—5tägiger Dialyse einer Lösung von 5,5 g Ceriammoniumnitrat in 50 g Wasser eine neutrale, im auffallenden wie im durchfallenden Lichte völlig klare, hellgelbe und wie Wasser bewegliche Flüssigkeit; mit einigen Tropfen eines Elektrolyten erstarrt diese Lösung sofort zu einer Gallerte.

Als Nachteil dieser Methode ist zu bezeichnen, daß die Kolloide besonders in konzentrierten Lösungen nie absolut frei von Nitraten sind, da auch durch lange fortgesetzte Dialyse die letzten Reste Salz nicht enfernt werden können.

In den hier folgenden Versuchen wurden als Ausgangsmaterialien besonders die Sulfate der betreffenden Metalle verwendet und diese durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge, mit der die angewendete Menge protalbinsaures Natrium in wässriger Lösung versetzt war, die Umsetzung in das Hydroxyd bewirkt. Die Dialyse geschah, wie schon erwähnt, bei allen folgenden Versuchen in einem Pergamentdialysator.

Darstellung von kolloidalem Cerihydroxyd $Ce(OH)_4$ aus Cerisulfat $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

Ansatz eines 50%igen Präparates:

0,5 g protalbinsaures Natrium (25 ccm H_2O)
0,5 g Ce = 1,44 g Cerisulfat (40 ccm H_2O)
Alkali — Mannit.

Die angewendete Menge Cerisulfat wurde in möglichst wenig Wasser gelöst unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure.

Die wässrige Lösung des protalbinsauren Natriums wurde mit einem Überschuß von Natronlauge ($7^1/_2$ %) und 0,5 g Mannit in wässriger Lösung versetzt und zu dieser Mischung die Cerisulfatlösung in kleinen Portionen unter Umschwenken gegeben. Nachdem schätzungsweise $^3/_4$ der abgewogenen Menge

des Cerisulfats zugegeben war, trat starke Trübung ein, die aber durch weiteren Zusatz von Natronlauge und Mannit wieder verschwand. Nach ca. 14stündiger Dialyse aber schied sich ein großer Teil des Hydroxyds als irreversibles flockiges Gel aus. Im Außenwasser konnte Cer nicht nachgewiesen werden.

Daraufhin wurde ein 30%iges Präparat angesetzt:

0,5 g protalbinsaures Natrium (25 ccm H_2O)
0,21 g Ce = 0,604 g Cerisulfat (20 ccm H_2O)
0,5 g Mannit — Alkali.

Nach ca. 15stündiger Dialyse zeigte sich eine geringe Abscheidung, von deren unlöslichem Teile abfiltriert wurde.

Vom Filtrat wurde eine kleine Probe gekocht: Keine Abscheidung.

Eine weitere kleine Probe wurde in der üblichen Weise eingeengt und getrocknet: Der gelbbraune lamellenartige Rückstand war völlig löslich in warmem Wasser auf Zusatz von Alkali. Da sich bei diesem 30%igen Präparat nach längerem Stehen immerhin beträchtliche Mengen von Hydroxyd abgeschieden hatten, wurde bei dem Ansatz des folgenden Präparates in der Konzentration auf 20% herabgegangen.

5 g protalbinsaures Natrium (40 ccm H_2O)
1,25 g Ce = 3,69 g Cerisulfat (60 ccm H_2O)
1 g Mannit — Alkali.

Während der ca. dreitägigen Dialyse zeigte sich nur eine Trübung, die nach einigen Tagen in einen geringen Niederschlag übergegangen war, von dem abfiltriert wurde.

Durch Kochen trat keine Veränderung ein.

Der durch Einengen und Trocknen gewonnene Rückstand war ebenfalls löslich in warmem Wasser unter Zusatz von Alkali. Daraufhin wurden die Hauptmengen in einzelnen Portionen in der üblichen Weise zur Trockne gebracht, wobei zu beachten war, daß die einzelnen Rückstände, die einmal

körnige, dann wieder spröde lamellenartige Beschaffenheit zeigten, mehr oder weniger leicht löslich waren, was wohl von der Dauer des Erwärmens abhing. Es war auch hier unbedingt erforderlich, daß während des Einengens auf dem Wasserbade eine möglichst niedere Temperatur eingehalten wurde.

In seinem Verhalten gegen Elektrolyte zeigte das Präparat folgendes:

Eine in bezug auf Metallgehalt 1 %ige Lösung wies auf Zusatz auch des 8—10fachen Volumens an gesättigter Kochsalzlösung in der Kälte keine Veränderung hervor; eine Trübung und schließlich Abscheidung eines gelblichweißen flockigen Niederschlages, der sich als irreversibles Gel erwies, trat dagegen bei Erwärmung ein.

Ebendieselbe Erscheinung trat sowohl in der Kälte wie in der Wärme auf Zusatz der entsprechenden Mengen von gesättigter Dinatriumphosphatlösung ein.

Gesättigte wie auch $^1/_1$ n Chlorcalciumlösung in geringen Mengen zugesetzt ließ die Gelbildung ebenfalls schon in der Kälte eintreten.

Analyse des erhaltenen 20 %igen Produktes.

Die Substanz wurde, nachdem sie in der oben angegebenen Weise getrocknet war, im Porzellantiegel verascht, der Rückstand mit heißem Wasser ausgelaugt und im Filtrat das Natrium als Sulfat bestimmt. Der kohlige Rückstand im Filter wurde geglüht und das Cer als CeO_2 bestimmt.

1. Analyse:

Angew. Substanzmenge: 0,2378 g.

Gefunden:

0,0248 g Na_2SO_4 = 0,00804 g Na = 3,38 % Na
0,0478 g CeO_2 = 0,0389 g Ce = 16,36 % Ce
= 24,29 % $Ce(OH)_4$.

2. Analyse:

Angew. Substanzmenge: 0,2254 g.

Gefunden:

0,0210 g Na_2SO_4 = 0,0068 g Na = 3,02 % Na
0,0457 g CeO_2 = 0,0372 g Ce = 16,57 % Ce
= 24,61 % $Ce(OH)_4$.

IVa) Kolloidales Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$.

b) Kolloidales Zirkoniumhydroxyd $Zr(OH)_4$.

B. Szilard[1] berichtet über die Darstellung des kolloidalen elektrolytfreien Thoriumhydrates und Zirkoniumhydrates und zwar erhielt er beide Lösungen, indem er die Thorium- bez. Zirkoniumsalzlösungen mit NH_3 im Überschuß fällte und mehrere Tage durch Dekantieren mit CO_2freiem Wasser wusch, bis der Niederschlag sich als Kolloid löste und NH_3 nicht mehr nachweisbar war. Er erhielt so sehr stabile kolloidale Lösungen, die sich gut filtrieren ließen und ausfällbar waren durch Elektrolyte und die Kohlensäure der Luft. Er ist der Ansicht, daß das gefällte Hydrat von Anfang an kolloidal ist und nur wegen des Elektrolytgehaltes unlöslich ist.

Außer dieser Arbeit ist noch besonders zu erwähnen ein Bericht von Arthur Müller[2] „Über Zirkoniumsalze und kolloidales Zirkoniumoxydhydrat".

Ausgehend von einer früheren Beobachtung[3], daß nämlich aus gefälltem Thoriumhydroxyd durch Zufügen geringer Mengen von Thoriumnitratlösung ein relativ sehr haltbares Hydrosol des Thoriumhydroxyds erhalten werden kann, versuchte der Verfasser, in analoger Weise auch das Zirkoniumhydroxyd zu erhalten, stieß dabei jedoch auf Schwierigkeiten

[1] Chem. Centralblatt I, 1, 607 [1908].
[2] Ztschr. f. anorg. Chemie **52**, 316 [1907].
[3] Berichte **39**, III, 2857 [1906].

insofern, als es ihm unter vielen analogen Versuchen nur einmal gelang, ein leicht filtrierbares Sol zu erhalten.

Ein Weg, der am besten zur Peptisation des Hydroxyds führte, war folgender:

Er löste zunächst 3 g Zirkoniumnitrat auf, fällte in der Kälte mit Ammoniak, wusch den Niederschlag mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden des NH_3-Überschusses aus und spülte ihn dann vom Filter mit möglichst wenig Wasser in eine Lösung von 10 g Zirkoniumnitrat. Nach $^1/_4$stündigem Stehen in der Kälte wurde dann auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich 20 Minuten gekocht. Auf diese Weise erhielt er beinahe das gesamte Hydroxyd in Lösung; von dem unlöslichen Rückstand wurde das entstandene Sol durch Filtration getrennt.

Beim Eindampfen hinterließen diese kolloidalen Lösungen einen gummiartigen Rückstand, der in Wasser zunächst aufquoll und sich dann löste.

Ich versuchte nun, das Thorium- und Zirkoniumhydroxydsol in der der Darstellung des kolloidalen Cerihydroxyds analogen Weise herzustellen, stieß aber dabei auf Schwierigkeiten insofern, als die Schutzwirkung des protalbinsauren Natriums diesen Hydrosolen gegenüber überaus schwach war, sodaß nur ganz niedrigprozentige Produkte erhalten werden konnten; besonders dem Zirkoniumhydroxyd gegenüber versagte diese schützende Wirkung fast völlig.

Auch die weiteren Versuche, diese Hydrosole nach dem in dem zweiten Teile dieser Arbeit ausgeführten Verfahren des D.R.P. Nr. 248525 hatten nicht den gewünschten Erfolg.

a) 1. Darstellung von kolloidalem Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ aus Thoriumsulfat $Th(SO_4)_2$ unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

Die Ausführung geschah analog der von kolloidalem Cerihydroxyd.

Ansatz eines 30%igen Präparates:

0,5 g protalbinsaures Natrium (25 ccm H_2O)
0,21 g Th = 0,53 g Thoriumsulfat (20 ccm H_2O)
0,5 g Mannit-Alkali.

Schon nach 10stündiger Dialyse zeigte sich hier eine bedeutende Abscheidung des irreversiblen Gels.

Daher wurden des weiteren ein 20%iges und ein 10%iges Präparat angesetzt. In beiden schieden sich nach mehrstündiger Dialyse nicht unbeträchtliche Mengen von Hydroxyd ab, von denen filtriert wurde.

Kochte man Proben dieser Filtrate längere Zeit, so trat keine Abscheidung ein; ebenso waren Proben, die auf die übliche Weise eingeengt und getrocknet worden waren, auf Zusatz von etwas Alkali gut wasserlöslich.

Da sich in dem 10%igen Präparat relativ wenig von dem Hydroxyd ausgeschieden hatte, wurde dieses eingeengt und getrocknet.

Der Rückstand bestand aus gelben, wenig spröden Lamellen.

Verhalten gegen Elektrolyte:

Eine 0,5%ige Lösung blieb auf Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung in der Kälte unverändert; beim Kochen trat auf Zusatz von ungefähr dem 5fachen Volumen Kochsalzlösung eine Trübung auf.

Zusätze von beliebigen Mengen gesättigter Dinatriumphosphatlösung blieben in der Kälte sowohl wie in der Wärme wirkungslos.

$^1/_1$ n Chlorcalciumlösung rief in der Kälte keine Veränderung hervor, während durch Kochen eine Abscheidung von weißgelben Flocken eintrat, die sich wieder als irreversibles Gel erwiesen.

Diese Abscheidung trat bereits in der Kälte auf Zusatz von gesättigter Chlorcalciumlösung ein.

Die Analyse, die analog der Cerihydroxydanalyse vor sich ging, ergab folgende Resultate:

1. Analyse.

Angew. Substanzmenge 0,2065 g.

Gefunden:

0,0177 g Na_2SO_4 = 0,00574 g Na = 2,78% Na
0,0055 g ThO_2 = 0,00483 g Th = 2,34% Th
= 3,02% $Th(OH)_4$.

2. Analyse.

Angew. Substanzmenge: 0,2082 g.

Gefunden:

0,0191 g Na_2SO_4 = 0,00619 g Na = 2,94% Na
0,0052 g ThO_2 = 0,00458 g Th = 2,19% Th
= 2,84% $Th(OH)_4$.

3. Analyse.

Angew. Substanzmenge 0,2044 g.

Gefunden:

0,0191 g Na_2SO_4 = 0,00619 g Na = 3,03% Na
0,0047 g ThO_2 = 0,00413 g Th = 2,04% Th
= 2,61% $Th(OH)_4$.

2. Versuch zur Darstellung von kolloidalem Thoriumhydroxyd $Th(OH)_4$ aus Thoriumchlorid $ThCl_4 \cdot 9H_2O$.

Diese Versuche wurden analog den unter IVa angeführten ausgeführt, und zeigten dieselben negativen Resultate.

Aus den angeführten Versuchen erhellt mit Deutlichkeit, wie verschieden die Schutzwirkung des protalbinsauren Natriums diesen Metallhydroxyden gegenüber ist. Während das Reduktionsprodukt des Ammoniummetavanadats und das Cerihydroxyd relativ hochprozentig dargestellt werden konnten, versagte die Schutzwirkung dem Thorium- und Zirkoniumhydroxyd gegenüber fast völlig.

b) Versuch zur Darstellung von kolloidalem Zirkoniumhydroxyd in fester Form aus Zirkoniumoxychlorid $ZrOCl_2 + 8H_2O$.

Ansatz eines 33,3 %igen Präparates:

a) 2,0 g wasserfreie Soda (10 ccm H_2O)
2,0 g kristallisiertes Natriumacetat (25 ccm H_2O).

b) 0,5 g protalbinsaures Natrium (25 ccm H_2O)
1,0 g wasserfreie Soda (10 ccm H_2O).

c) 0,25 g Zr = 0,885 g $ZrOCl_2$ (15 ccm H_2O)
2,0 g kristallisiertes Natriumacetat (25 ccm H_2O).

Die Lösung a wurde zur Lösung b gegeben, und zu diesem Gemisch sollte Lösung c gegeben werden. Aber nur $^2/_3$ der Lösung konnte hinzugefügt werden, ohne daß eine Abscheidung eintrat. Bei weiterem Zusatz war Gelbildung zu beobachten, die sich durch geringes Erwärmen auf dem Wasserbade wesentlich vermehrte.

Daraufhin wurde versucht ein 25 %iges Präparat darzustellen, und zwar wurde dabei ebenso verfahren, wie oben beschrieben, mit dem Unterschied, daß nach dem Mischen der Lösungen nicht erst erwärmt, sondern gleich dialysiert wurde.

Nach dreitägigem Dialysieren zeigte sich eine ganz geringe Trübung.

Eine kleine Probe wurde nach Beendigung der Dialyse gekocht, wobei sich ein voluminöser Niederschlag abschied. Eine weitere Probe wurde auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Rückstand war nicht löslich in Wasser.

Eine dritte Probe wurde eingeengt unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniak und dann im Vakuum getrocknet, aber auch hier blieb der Rückstand unlöslich.

Ebenso negativ war das Resultat, als eine weitere Probe eingeengt mit einigen Tropfen Natronlauge im Vakuum getrocknet wurde.

Weitere Versuche, die feste wasserlösliche kolloidale Form zu erhalten, wurden gemacht unter Zusatz von Glycerin und Natronlauge.

Zunächst blieb das Gemisch klar; es wurde dialysiert, und noch nach viertägiger Dialyse war keine Ausfällung zu beobachten.

Eine kleine Probe wurde wieder in der üblichen Weise zur Trockne gebracht, aber es blieb auch hier ein wasserunlöslicher Rückstand; das Hydrosol war also wieder in das irreversible Gel übergegangen.

B.

Darstellung der kolloidalen Hydroxyde der Metalle der Platingruppe Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt in fester Form.

Was die Arbeiten über die Kolloide der Platinmetallgruppe betrifft, so sind wohl hauptsächlich die Hydrosole der Metalle selbst nach den mannigfaltigsten Methoden dargestellt worden, von denen einige schon eingangs erwähnt wurden.

Im folgenden soll nun die Darstellung der kolloidalen Hydroxyde dieser Metalle geschildert werden, die zum größten Teile in hochprozentiger Form erhalten werden konnten und zwar wurde dabei nach den Vorschriften des schon erwähnten, von C. Paal an die chemische Fabrik Kalle & Co., Biebrich a. Rh., übertragenen D.R.P. Nr. 248525 vorgegangen, dem etwa folgendes zugrunde liegt.

Versetzt man die wässrigen Lösungen der Salze der Platinmetalle mit den Alkalisalzen solcher organischer Säuren, mit denen die Salze der Platinmetalle durch Umsetzung wasserlösliche, organische Salze bilden und erhitzt die so erhaltenen Lösungen, so tritt hydrolytische Spaltung ein unter Bildung mehr oder minder schwerlöslicher, basischer, organischer Salze

der Platinmetalle. Wählt man Alkalisalze flüchtiger, organischer Säuren, so werden bei längerem Erwärmen immer stärker basische Salze und schließlich die freien wasserunlöslichen Hydroxyde gebildet. Diese Umwandlung in die freien Hydroxyde wird außerordentlich beschleunigt, wenn man zur Bindung der durch hydrolytische Spaltung freiwerdenden organischen Säure Soda hinzugibt. Hierbei entstehen, da die basischen Platinmetallkarbonate in der Wärme teils unbeständig, teils überhaupt nicht existenzfähig sind, sofort die freien Platinmetallhydroxyde, die in Form unlöslicher Niederschläge ausfallen. Bei Zusatz von protalbinsaurem Natrium jedoch gelingt es, den Prozeß so zu leiten, daß die Platinmetallhydroxyde in kolloidaler Lösung bleiben und durch vorsichtiges Einengen und Trocknen in die feste, wasserlösliche Form übergeführt werden können.

I a) Darstellung von 33,3% Ruthenium enthaltendem Rutheniumtrihydroxyd $Ru(OH)_3$ in kolloidaler Form unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium, ausgehend vom Rutheniumsesquichlorid Ru_2Cl_6.

0,5 g protalbinsaures Natrium (25 ccm H_2O)
0,75 g wasserfreie Soda (25 ccm H_2O).

0,25 g Ru = 0,522 g Ru_2Cl_6 (30 ccm H_2O)
1,5 g kristallisiertes Natriumacetat (30 ccm H_2O).

Das Ausgangsmaterial wurde unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst und ergab so eine dunkelbraune Lösung.

Die einzelnen wässrigen Lösungen wurden nach dem obigen Ansatz gemischt und zwar war die Farbe dieser kolloidalen Lösung schwarzbraun.

Es wurden also 2 Teile protalbinsaures Natrium in 100 Teilen Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3 Teilen wasserfreier Soda in 100 Teilen Wasser versetzt. Dazu wurde unter

Schütteln eine Lösung von 2 Teilen Ru_2Cl_6 in 120 Teilen Wasser (= 1 Teil Ruthenium), die mit einer Lösung von 6 Teilen kristallisierten Natriumacetats in 120 Teilen Wasser vermischt war, gegeben.

Nach ca. $^1/_2$ stündigem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade wurde dialysiert.

In den Diffusaten war kein Ruthenium nachweisbar.

Während der Dialyse hatte sich nach einiger Zeit ein äußerst feiner Niederschlag abgesetzt, von dem filtriert wurde. Nunmehr hielt sich diese kolloidale Lösung tagelang, ohne daß eine weitere Abscheidung erfolgt wäre. Auch beim Kochen einer kleinen Probe der Lösung konnte keine Änderung konstatiert werden.

Eine weitere Probe wurde vorsichtig auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum zur Trockne gebracht: es hinterblieb ein Rückstand von schwarzbraunen, spröden Lamellen, die in warmem Wasser mit dunkelbrauner Farbe gut löslich waren.

Daraufhin wurde die ganze Menge in derselben Weise getrocknet, wobei Rückstände von derselben Beschaffenheit hinterblieben.

Elektrolyten gegenüber verhielt sich das Produkt folgendermaßen:

In einer 0,5 % Ruthenium enthaltenden Lösung trat auf Zusatz des 5—6fachen Volumens einer gesättigten Kochsalzlösung bei Erwärmen Trübung ein.

Gesättigte Dinatriumphosphatlösung rief keine Veränderung hervor, dagegen ließ ein geringer Zusatz von $^1/_1$ n Chlorcalciumlösung schon in der Kälte Gelbildung in Form eines braunen flockigen Niederschlages eintreten.

Analyse des Präparates.

Da das Ruthenium ein flüchtiges Tetroxyd bildet, mußte für die Analyse folgender Weg beschritten werden[1]:

[1] Diss. Fr. Ransohoff, Erlangen 1905.

Nachdem die Substanz fein zerrieben und getrocknet worden war, wurde sie mit der 8fachen Menge Ätzkali unter Zusatz von etwas Salpeter im Silbertiegel geschmolzen, und diese Schmelze, die eine grüne Oberfläche zeigte, nach dem Erkalten in heißem Wasser gelöst.

Sodann wurde die rotorangene Lösung der Schmelze — des Kaliumruthenats — möglichst rasch in eine tubulierte geräumige Retorte gegeben, deren Destillationsrohr in einem Kolben endigte, der sehr stark gekühlt war. Hinter diesen Kolben wurden noch 2 Waschflaschen mit verdünntem Alkohol geschaltet.

Nun wurde durch die ganze Apparatur ein lebhafter Chlorstrom geleitet, und schon nach kurzer Zeit begann das Ruthenium als Tetroxyd in Form von goldgelben Tröpfchen überzudestillieren; eine Erwärmung, wie sie Ransohoff und andere beobachteten — allerdings bei wesentlich höheren Versuchsquanten —, war kaum wahrzunehmen.

Um sicher zu sein, daß alles Ruthenium als Tetroxyd übergegangen war, wurde der Inhalt der Retorte, der sich immer mehr entfärbte, vorsichtig bis auf ca. 90° erhitzt. Der vorgelegte Alkohol in der vorletzten Flasche war nach beendeter Operation — ca. $1^1/_2$ Stunde — orangerot gefärbt.

Nachdem der Chlorstrom abgestellt war, wurde durch die ganze Apparatur Luft gesaugt, um das Chlorgas zu entfernen.

Die Destillate wurden dann vereinigt, in Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt, wodurch die Lösung eine dunkelrote Farbe erhielt.

Untersuchungen haben ergeben, daß dieses Produkt abgedampft hauptsächlich aus $RuCl_3$ besteht, aber nicht ganz frei von $RuCl_4$ ist; deshalb wurde, um ganz reines $RuCl_3$ zu erhalten, zur vollständigen Reduktion etwas Alkohol zugegeben.

Die Reaktion verläuft sehr lebhaft unter Chlorentwicklung:

$$RuO_4 + 8\,HCl \longrightarrow RuCl_3 + 5\,Cl + 4\,H_2O.$$

Dieses Produkt wurde sodann mit konzentrierter Salzsäure eingedampft, und es blieb braunschwarzes Rutheniumsesquichlorid zurück, das quantitativ in ein gewogenes Asbestfilterrohr gebracht und im Wasserstoffstrom in der üblichen Weise zu metallischem Ruthenium reduziert wurde.

Angew. Substanzmenge: 0,2651 g.

Gefunden:

0,0790 g Ru = 29,8 % Ru
= 44,74 % $Ru(OH)_3$.

Bei dieser Analyse konnte beobachtet werden, daß Rutheniumtetroxyd Kautschuk und Kork sehr rasch angreift, und es sind wohl in diesem Umstande die Hauptfehlerquellen zu suchen.

Aus dem Resultat ist ersichtlich, daß die angewendete Methode brauchbar ist für die Bestimmung des Rutheniums und es war anzunehmen, daß noch bessere Resultate erzielt würden, wenn die Kautschuk- und Korkverbindungen nach Möglichkeit anderweitig ersetzt würden.

Um nun auch den Natriumgehalt des Präparates bestimmen zu können, wurden folgende Versuche angestellt.

Zunächst wurde versucht, das Ruthenium direkt aus der wässrigen Lösung des festen kolloidalen Rutheniumhydroxyds durch Einleiten eines lebhaften Chlorstromes überzudestillieren.

Um dem in der ersten Analyse beobachteten Übelstande, daß RuO_4 Kautschuk und Kork in erheblichem Maße angreift, Rechnung zu tragen, wurde die Apparatur folgendermaßen abgeändert.

Das Destillationsrohr der Retorte wurde lang ausgezogen und unter einem stumpfen Winkel nach unten gebogen. Das umgebogene Ende mündete in eine Peligotröhre, in der als Absorptionsflüssigkeit Alkohol und Salzsäure vorgelegt war; zur Sicherheit wurde dahinter noch eine Waschflasche mit derselben Reduktionsflüssigkeit geschaltet.

Die die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden Gefäße wurden gut gekühlt.

Im Anfang ging das Tetroxyd rasch über und der Rückstand in der Retorte entfärbte sich immer mehr, bis nach ca. 4 Stunden, nachdem der Inhalt der Retorte längere Zeit auf ca. 90° erwärmt worden war, die orangene Farbe nicht mehr verschwand. Es war daher als sicher anzunehmen, daß das Ruthenium auf diese Weise nicht quantitativ aus dem Rückstand zu gewinnen war.

In dem Rückstand sollte deshalb das Ruthenium durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Nachdem das Chlor aus der Lösung vertrieben war, wurde längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die überstehende Lösung farblos erschien. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser und hierauf mit Alkohol und Äther gewaschen, um ihn möglichst rasch zu trocknen.

Darauf wurde versucht, aus diesem Niederschlag das Ruthenium in der beschriebenen Weise im Chlorstrom überzudestillieren, doch gelang dies wieder nicht vollständig.

Unterdessen war das Filtrat, in dem das Natrium bestimmt werden sollte, eingeengt worden, und es zeigte sich dabei, daß sich die Flüssigkeit wieder färbte, also noch Ruthenium enthielt. Es wurde deshalb nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und es schieden sich wiederum nicht unbedeutende Mengen dieses schwarzbraunen Niederschlages ab; die überstehende Lösung erschien diesesmal auch nach längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff noch hellorange. Daraus war ersichtlich, daß die Abscheidung von Schwefelruthenium durch Schwefelwasserstoff nicht quantitativ erfolgt. Der ganze Versuch wurde zur Kontrolle nochmals wiederholt, es zeigten sich aber dieselben Erscheinungen, sodaß diese Art der Analyse als unbrauchbar anzusehen war.

Im Anschluß hieran wurde foldender Nebenversuch ausgeführt:

Das Ausgangsmaterial Ru_2Cl_6 wurde in wässriger Lösung in der besprochenen Weise der Destillation im Chlorstrom unterworfen, um zu konstatieren, ob das Ruthenium aus dieser Verbindung quantitativ überzudestillieren ist.

Es zeigten sich hier dieselben Erscheinungen wie bei den vorigen Destillationen. Bis zu einer gewissen Grenze ging das Ruthenium leicht als Tetroxyd über, aber schließlich blieb wieder ein orangefarbener Rückstand, in dem die letzten Anteile des Rutheniums hartnäckig zurückblieben. Trotzdem nach ca. 5 Stunden ein lebhafter Chlorstrom durch die Lösung geleitet und stark erwärmt worden war, konnte kaum noch ein Überdestillieren konstatiert werden.

Erst folgender Gang der Analyse erwies sich als gut brauchbar zur Bestimmung von Ruthenium und Natrium im festen kolloidalen Rutheniumhydroxyd.

Die getrocknete Substanzmenge wurde in einem Porzellanschiffchen in einer schwer schmelzbaren Röhre im Wasserstoffstrom reduziert in der Weise, daß anfangs ganz vorsichtig erwärmt wurde, um die organische Substanz langsam zu verkohlen, worauf zum Schluß stark geglüht wurde. Im hinteren Teile der Röhre schieden sich teerige Substanzen ab. Schließlich wurde bis zum Erkalten Kohlensäure durch die Röhre geleitet.

In dem Schiffchen befand sich nunmehr ein hellgrauer Rückstand, der aus metallischem Ruthenium, Natriumkarbonat und Kohle bestand.

Dieses Gemenge wurde mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand filtriert und in dem Filtrat in der üblichen Weise das Natrium als Sulfat bestimmt.

Der Rückstand, der nun noch Ru und Kohle enthielt, wurde samt dem Filter mit der 8fachen Menge Ätzkali und etwas Salpeter im Silbertiegel geschmolzen. Das Porzellanschiffchen, an dessen Wänden noch metallisches Ruthenium haftete, mußte mit zur Schmelzmasse gegeben werden. Die

schwarzgrüne Masse löste sich wieder leicht mit orangeroter Farbe in Wasser.

Dann wurde in der üblichen Weise im Chlorstrom destilliert und zwar ging die Destillation rasch vonstatten. Die Flüssigkeit entfärbte sich nach ca. 3stündigem Durchleiten eines lebhaften Chlorstromes vollkommen, und es war somit anzunehmen, daß alles Ruthenium als Tetroxyd übergegangen war. Um auf etwa noch vorhandenes Ruthenium im Rückstand zu prüfen, wurde noch längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet und es zeigte sich nur eine ganz geringe Trübung.

Das Destillat wurde in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet und schließlich im Wasserstoffstrom reduziert.

Analyse.

Angew. Substanzmenge: 0,2378 g.

Gefunden:

0,0777 g Ru = 32,68 % Ru = 49,06 % $Ru(OH)_3$

0,0367 g Na_2SO_4 = 0,0119 g Na = 5,01 % Na.

I b) Darstellung von kolloidalem Rutheniumtetrahydroxyd $Ru(OH)_4$ durch Destillation des Rutheniumsesquichlorids im Chlorstrom und darauffolgender Reduktion durch Alkohol unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

Nachdem verschiedene Vorversuche angestellt worden waren, wurde schließlich folgende Apparatur beibehalten, in der jegliche Verwendung von Kautschuk und Kork vermieden war:

Das untere Ende des umgebogenen Destillierrohres der Retorte wurde bis in die große Kugel eines Zehnkugelrohres geschoben und zwar war es so weit, daß dieses Rohr gerade noch in das Ansatzrohr der großen Kugel zu schieben war. Auf diese Weise kam das überdestillierende Tetroxyd so wenig wie nur möglich mit dem als Verschluß dienenden Gummi-

ring in Berührung. Das Zehnkugelrohr wurde in seiner ganzen Länge stark mit Eis gekühlt; hinter diese Apparatur wurde noch eine Waschflasche mit verdünntem Alkohol geschaltet, um eventuell nicht kondensiertes Tetroxyd aufzufangen. Des weiteren wurde wie in den vorigen Analysen operiert.

Aber auch hier zeigte sich, daß bei der überaus großen Flüchtigkeit des Rutheniumtetroxyds nicht unwesentliche Mengen in der letzten Vorlage aufgefangen wurden.

Da schätzungsweise $^1/_3$ des übergegangenen Tetroxyds in die letzte mit Alkohol beschickte Vorlage gegangen war, wurde folgender Ansatz gemacht:

Angew. Substanzmenge: 0,3151 g Ru_2Cl_6

mit 2,5 g KOH und etwas KNO_3 geschmolzen.

0,3151 g Ru_2Cl_6 = 0,1575 g Ru = 0,2566 g RuO_4.

Da, wie oben angeführt, schätzungsweise nur $^2/_3$ der angewendeten Substanzmenge sich in dem Zehnkugelrohr angesammelt hatten, wurden in dem Ansatz nur $\frac{0{,}1575 \cdot 2}{3}$ g Ru = 0,1050 g Ru in Rechnung für ein ca. 40 %iges Präparat gebracht.

0,15 g protalbinsaures Natrium + Alkali
0,105 g Ru = 0,1711 g RuO_4.

Das übergegangene Tetroxyd wurde in 40 ccm warmem Wasser gelöst, mit der wässrigen Lösung des protalbinsauren Natriums in 25 ccm Wasser, der etwas Alkali zugegeben war, versetzt und dann mit Alkohol reduziert.

Das Gemisch blieb klar und hatte eine olivgrüne Farbe. Bemerkenswert war, daß sich die Tetroxydlösung bereits dunkel färbte, nachdem sie mit der mit Alkali versetzten Lösung des protalbinsauren Natriums gemischt war, demnach dieses auf das Tetroxyd reduzierend einwirkte.

Nach beendeter Dialyse wurde vorsichtig eine kleine Probe eingeengt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Der Rückstand, der dunkelbraune, spröde Lamellen bildete, war gut wasserlöslich.

Die Hauptmenge der Lösung hinterließ nach dem Eindunsten ebenfalls Rückstände von derselben Beschaffenheit.

Der Zusatz des etwa 5fachen Volumens einer gesättigten Kochsalzlösung rief in einer 0,5 % Ruthenium enthaltenden Lösung dieses Präparates in der Wärme eine Trübung hervor, während gesättigte Dinatriumphosphatlösung wirkungslos blieb.

$^1/_1$ n Chlorcalciumlösung ließ schon in ganz geringen Mengen zugesetzt in der Kälte Gelbildung in Form eines braunflockigen Niederschlages eintreten.

Analyse.

Der Gang dieser Analyse war analog der des nach der ersten Methode dargestellten $Ru(OH)_3$.

Angew. Substanzmenge: 0,1058 g.

Gefunden:

0,0403 g Ru = 38,09 % Ru = 63,56 % $Ru(OH)_4$

0,0198 g Na_2SO_4 = 0,00642 g Na = 6,06 % Na.

II. Darstellung von kolloidalem Osmiumhydroxyd $Os(OH)_4$ durch Reduktion von Osmiumtetroxyd mittels absoluten Alkohols unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

Die ersten Versuche liefen darauf hinaus, festzustellen, in welcher Höchstkonzentration kolloidale Lösungen von Osmiumtetrahydroxyd noch gut haltbar sind.

Zu diesem Zwecke wurden 0,2342 g OsO_4 = 0,175 g Os in ca. 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, und diese Lösung auf 17,5 ccm aufgefüllt, um eine 1 %ige Lösung zu erhalten (Lösung a).

Gleichzeitig wurde 0,1 g protalbinsaures Natrium in 10 ccm Wasser gelöst und so gleichfalls eine 1%ige Lösung hergestellt (Lösung b).

Mit diesen beiden Lösungen wurde folgendermaßen verfahren:

I. 2,5 ccm der Lösung a = 0,025 g Os und
1,0 ccm der Lösung b = 0,01 g protalbinsaures Natrium

wurden gemischt und so eine in bezug auf Osmium 71,43%ige, auf $Os(OH)_4$ berechnet 77,22%ige Lösung bereitet.

II. 5 ccm der Lösung a = 0,05 g Os und
1 ccm der Lösung b = 0,01 g protalbinsaures Natrium

ergaben weiterhin eine 83,33%ige Lösung auf Osmium, eine 87,15%ige Lösung auf $Os(OH)_4$ berechnet. Endlich wurden noch

III. 10 ccm der Lösung a = 0,1 g Os mit
1 ccm der Lösung b = 0,01 g protalbinsaures Natrium

versetzt, und so die Konzentration bis auf 90,9% an Osmium, 93,13% an $Os(OH)_4$ gebracht.

Die Lösungen wurden zunächst mit 30 ccm Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, wodurch sie eine dunklere Färbung annahmen. Nach ca. $^1/_2$ stündigem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade ging die Farbe der Lösungen in dunkelrotbraun über. Da nur flüchtige Nebenprodukte vorhanden waren, brauchte nicht dialysiert zu werden.

Nach ungefähr 15 stündigem Stehen zeigte nur die Lösung III, die also 93,13% $Os(OH)_4$ enthielt, Abscheidung des Reduktionsproduktes; die beiden anderen Lösungen mit 87,15% an $Os(OH)_4$ und 77,22% waren nach dieser Zeit noch unverändert.

Da sich nun auch nach 6—8 Tagen noch keine Spur von Abscheidung in diesen beiden Lösungen zeigte, so war anzu-

nehmen, daß das Verhältnis 0,05 g Os zu 0,01 g protalbinsaures Natrium für haltbare kolloidale Lösungen von Osmiumtetrahydroxyd noch gut anwendbar ist.

Von den beiden Lösungen I und II wurden kleine Proben vorsichtig auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum getrocknet; es blieben schwarze pulvrige Rückstände, die scheinbar nur zu einem ganz geringen Teile wasserlöslich waren, auch dann, wenn diese Proben nicht erst auf dem Wasserbade, sondern gleich im Vakuum eingeengt und getrocknet wurden.

Um nun das Osmiumtetrahydroxyd in fester kolloidaler Form erhalten zu können, mußte daher in der Konzentration etwas zurückgegangen werden.

Es wurden angesetzt:

a) ein 50%iges
b) ein 30%iges
} Produkt

auf Osmium berechnet.

Angewendet wurden wieder

0,2342 g OsO_4 = 0,175 g Os.

Die Substanz wurde in Alkohol gelöst und die Lösung auf 20 ccm aufgefüllt. Aus diesen 20 ccm alkoholischer Lösung wurde in zwei Hälften à 10 ccm ein 50%iges und ein 30%iges Präparat hergestellt.

a) 50%iges Präparat:

0,0875 g Os = 0,1171 g OsO_4
0,0875 g protalbinsaures Natrium.

b) 30%iges Präparat:

0,0875 g Os = 0,1171 g OsO_4
0,2041 g protalbinsaures Natrium.

Die Lösungen wurden wieder, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch sie eine dunkelrotbraune Farbe annahmen.

Eine Probe der 30%igen Lösung wurde im Vakuum eingeengt und getrocknet: Der schwarze Rückstand war in kaltem Wasser gut löslich.

Daraufhin wurde die ganze Menge eingeengt und getrocknet; die Rückstände waren ebenfalls gut löslich.

Eine Probe der 50%igen Lösung hinterließ nach dem Einengen und Trocknen im Vakuum ebenfalls Rückstände, die schon im kalten Wasser leicht löslich waren.

Beim Einengen der ganzen Menge dieser 50%igen Lösung auf dem Wasserbade zeigte sich nach einiger Zeit eine Hautbildung; sonst war auch bei diesem Produkt beim Einengen auf dem Wasserbade sowohl wie beim Trocknen im Vakuum keine Abscheidung wahrzunehmen.

Der Rückstand dieser Hauptmenge war allerdings erst in warmem Wasser auf Zusatz von etwas Alkali gut löslich mit tiefbrauner Farbe.

Da die Löslichkeit dieses letzten 50%igen Produktes doch immerhin hinter der des 30%igen zurückstand, wurde im folgenden noch ein 40%iges Präparat angesetzt:

0,3062 g Os = 0,4098 g OsO_4
0,4593 g protalbinsaures Natrium.

Die Darstellung geschah analog der der beiden vorauf beschriebenen Präparate.

Die schwarzen Rückstände bildeten spröde, zerreibliche Lamellen und Krusten und waren gut wasserlöslich.

In ihrem Verhalten gegen Elektrolyte zeigte eine 1%ige Lösung keine Veränderung auf Zusatz des 8—10fachen Volumens an gesättigter Kochsalzlösung in der Kälte; beim Kochen trat

Trübung und schließlich Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags auf, der sich als irreversibles Gel erwies.

Gesättigte Dinatriumphosphatlösung rief auch auf Zusatz des 10fachen Volumens der angewendeten Menge weder in der Kälte noch in der Wärme eine Trübung oder Abscheidung hervor, während einige Tropfen einer gesättigten und auch $^1/_1$ n Chlorcalciumlösung schon in der Kälte Gelbildung eintreten ließen.

Dieses Produkt wurde analysiert.

Gang der Analyse.

Die getrocknete Substanzmenge wurde in einem Porzellanschiffchen in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glas im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei mit der organischen Substanz, die zum größten Teile zu Kohlensäure verbrennt, das Osmium bei Rotglut zu dem flüchtigen Tetroxyd oxydiert wird.

Die Verbrennungsprodukte wurden in vorgelegtem Alkohol, dem etwas Ammoniak beigefügt war, aufgefangen, wozu folgende Apparatur diente[1].

Das eine verjüngte Ende des Verbrennungsrohres war nach abwärts gebogen und stand mit einer die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden Peligotröhre in Verbindung und zwar so, daß es, ganz dünn ausgezogen, unter die Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit reichte. Nachdem alles Osmiumtetroxyd in die Vorlage getrieben und die organische Substanz völlig zu CO_2 verbrannt war, wozu bei diesen Analysen ca. 1–2 Stunden Zeit erforderlich waren, wurde die Flüssigkeit mit etwas Salmiak und freiem Ammoniak in einer Glasschale auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde dann quantitativ in ein vorher gewogenes Asbestfilterrohr gebracht, das durch ein Gabelrohr mit einem Kohlensäure- und einem Wasserstoffapparat verbunden war.

[1] C. Paal und Amberger, Ber. **40**, 2, 1392 [1907].

Zunächst wurde die Luft durch trocknes Kohlenoxydgas aus der Apparatur verdrängt und dann, ohne zu erwärmen, getrockneter Wasserstoff hindurchgeleitet. Jetzt erst wurde begonnen, vorsichtig zu erwärmen, dann die Temperatur allmählich gesteigert und schließlich unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoff geglüht.

Nach beendeter Reduktion wurde im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und schließlich noch $^1/_2$ Stunde Kohlendioxyd durch die Röhre geleitet.

Das bei der Verbrennung im Schiffchen zurückgebliebene Natrium wurde auf die übliche Weise als Sulfat bestimmt.

Die Analysen lieferten folgende Resultate:

1. Analyse.

Angew. Substanzmenge: 0,3996 g.

Gefunden:

0,1460 g Os = 36,54 % Os = 49,54 % $Os(OH)_4$
0,0444 g Na_2SO_4 = 0,0144 g Na = 3,60 % Na.

2. Analyse.

Angew. Substanzmenge: 0,4058 g.

Gefunden:

0,1425 g Os = 35,12 % Os = 47,62 % $Os(OH)_4$
0,0504 g Na_2SO_4 = 0,01634 g Na = 4,02 % Na.

III. Darstellung von kolloidalem Rhodiumtrihydroxyd $Rh(OH)_3$ unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

Als Ausgangsprodukt diente $Rh_2Cl_6 + 4\,H_2O$, das sich in warmem Wasser leicht mit roter Farbe löste.

1. Zunächst wurde ein 33,3 % Rhodium enthaltendes Präparat angesetzt.

0,28 g protalbinsaures Natrium (20 ccm H_2O)
0,42 g wasserfreie Soda (20 ccm H_2O).

0,14 g Rhodium = 0,37 g $Rh_2Cl_6 \cdot 4H_2O$ (15 ccm H_2O)
0,84 g kristallisiertes Natriumacetat (25 ccm H_2O).

Die Mischung der einzelnen wässrigen Lösungen geschah in der üblichen Weise. Schon beim Eintragen der zweiten Hälfte der $Rh(C_2H_3O_2)_3$-Lösung trat Trübung ein, die aber auf Zusatz von einigen Tropfen NaOH wieder verschwand.

Darauf wurde noch der Rest der $Rh(C_2H_3O_2)_3$-Lösung eingetragen und bis zum Verschwinden der Trübung NaOH zugesetzt. Die Farbe der Lösung war rotorange.

Ein kleine Probe davon wurde gekocht, wodurch Trübung und Gelbfärbung eintrat.

Zur weiteren Umsetzung wurde ca. $^1/_2$ Stunde Kohlendioxyd eingeleitet, wobei eine Trübung auftrat, die während $^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade immer mehr zunahm. Nachdem filtriert worden war, wurde dialysiert, und es zeigte sich nach ca. 15stündiger Dialyse eine nicht unbedeutende Abscheidung eines feinflockigen gelben Sediments. In den Diffusaten war Rhodium nur in ganz geringen Mengen nachweisbar.

Nach beendeter Dialyse wurde dann filtriert und eine Probe des Filtrats vorsichtig getrocknet; der dunkelgelbe körnige Rückstand war leicht wasserlöslich.

Eine 0,2% Rhodium enthaltende Lösung dieses Produktes wurde auf Zusatz des 5—6fachen Volumens an gesättigter Kochsalzlösung schon in der Kälte getrübt, beim Kochen trat eine feinflockige gelbe Abscheidung ein.

Gesättigte Dinatriumphosphatlösung in beliebigen Mengen zugesetzt rief keine Veränderung hervor.

Auf Zusatz einiger Tropfen $^1/_1$ n Chlorcalciumlösung trat schon in der Kälte Gelbindung in Form eines irreversiblen gelben Niederschlags ein.

Da die Abscheidung während der Dialyse ziemlich bedeutend war, wurde im folgenden in der Konzentration etwas herabgegangen und ein 25% Rhodium enthaltendes Präparat angesetzt.

Die Darstellung erfolgte wie unter 1 beschrieben. Nur wurde nach dem Einleiten von Kohlendioxyd nicht erwärmt, sondern einige Stunden stehen gelassen; aber auch so schied sich wieder $Rh(OH)_3$ in Form eines sehr fein verteilten gelben Niederschlages ab. Von diesem wurde wieder filtriert und dann dialysiert. Nach beendeter Dialyse war die Menge des abgeschiedenen Rhodiumtrihydroxyds ziemlich beträchtlich, sodaß vor dem Einengen nochmals filtriert werden mußte.

Die Rückstände zeigten dieselben Eigenschaften wie die des ersten Produktes.

Analyse des Produktes.

Die Substanz wurde zunächst ca. 12 Stunden im Trockenschrank bei 40° und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. In diesem Zustand wurde eine abgewogene Menge im Porzellantiegel verascht und mit heißem Wasser mehrmals ausgelaugt, worauf von dem kohligen Rückstand filtriert und im Filtrat das Natrium als Sulfat bestimmt wurde.

Der Filterrückstand wurde samt dem Filter im Asbestfilterrohr erst im Sauerstoffstrom geglüht zur Verbrennung der Kohle und dann im Wasserstoffstrom reduziert.

Angew. Substanzmenge: 0,3157 g.

Gefunden:

0,0522 g Rh = 16,54% Rh = 24,73% $Rh(OH)_3$
0,0366 g Na_2SO_4 = 0,0118 g Na = 11,6% Na.

Wie also aus dem Resultat dieser Analyse zu ersehen ist, ist dem $Rh(OH)_3$ gegenüber die Schutzwirkung des protalbin-

sauren Natriums zu gering, als daß ein hochprozentiges Produkt erzielt werden könnte.

IV. Darstellung von kolloidalem Iridiumtetrahydroxyd $Ir(OH)_4$ aus $IrCl_4$ unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

Das Iridiumtetrachlorid bildet eine äußerst hygroskopische Masse und zwar soll das wasserfreie Produkt 57,64 % Ir enthalten.

Um einen gewissen Anhalt zu haben, wurde die angewendete Substanzmenge möglichst bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

	Abgewogene Menge		0,5792 g
1.	2 Stunden	bei 60° im Trockenschrank	0,5595 g
2.	16 „	im Vakuum	0,5155 g
3.	6 „	bei 60° im Trockenschrank	0,4914 g
4.	16 „	im Vakuum	0,4882 g
	Der Gewichtsverlust betrug		**0,0910** g

Es gelangten also zur Verarbeitung 0,4882 g $IrCl_4$, die, auf das wasserfreie Produkt bezogen, 0,2813 g Ir entsprechen.

Ansatz eines 40 % Ir enthaltenden Präparates.

0,4219 g protalbinsaures Natrium (25 ccm H_2O)
0,62 g Na_2CO_3 (25 ccm H_2O).

0,2813 g Iridium = 0,4882 g $IrCl_4$ (25 ccm H_2O)
1,26 g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3\,H_2O$ (30 ccm H_2O).

Das Iridiumtetrachlorid löste sich sehr leicht mit olivgrüner Farbe, die nach Zusatz des Acetates in ein reines Grün überging. Nach dem Zusammengießen der beiden Mischungen färbte sich die Lösung allmählich blaugrün.

Hierauf wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt und die Lösung ca. $1^1/_2$ Stunde stehen gelassen, nach welcher Zeit die Farbe der Lösung im durchfallenden Lichte gelbgrün, im auffallenden Lichte blau erschien.

Während der nun folgenden Dialyse konnte im 2. und 3. Diffusat Iridium nachgewiesen werden: Eine Probe wurde vorsichtig eingeengt und mit Natronlauge und Hydrazinhydrat, eine andre mit ameisensaurem Natrium versetzt, worauf in beiden Fällen Dunkelfärbung eintrat. Diese beiden Diffusate, die Iridium enthielten, wurden vereinigt eingeengt, wobei eine immer stärker werdende Blaufärbung und Abscheidung eines nicht unbedeutenden schwarzblauen Niederschlags von $Ir(OH)_4$ eintrat. Diese Rückstände wurden alle gesammelt.

Das Produkt im Dialysator hatte nach 18 Stunden eine grünblaue Farbe angenommen, die sich bis zum Schluß der Dialyse nicht mehr änderte im Gegensatz zu den Angaben des oben angeführten D. R. P. Nr. 248525, in dem gesagt ist, daß sich die Flüssigkeit während der Dialyse reinblau färbt.

Eine kleine Probe des Dialysats wurde vorsichtig auf dem Wasserbade eingeengt, wobei die Flüssigkeit allmählich eine blaue Farbe annahm; zugleich aber schied sich ein Niederschlag ab, der nur sehr wenig löslich war in Wasser, wie auch die Rückstände, die nach dem Einengen und Trocknen der Hauptmenge hinterblieben.

Im folgenden wurde daraufhin in der Konzentration etwas herabgegangen und ein 25 % Ir enthaltendes Präparat hergestellt.

Die Substanz wurde diesmal nicht getrocknet, sondern der Verlust an etwa 14 % des Gewichtes, den die Substanz durch das Trocknen erlitten hatte, in Anrechnung gebracht.

Es wurden angewendet:

Auf 1 Teil Iridium 3 Teile protalbinsaures Natrium, 4 Teile wasserfreie Soda, 6 Teile Natriumacetat.

Dieses Mal war die Lösung des Ausgangsmaterials beinahe rotbraun; im übrigen waren die Farbenerscheinungen ungefähr so wie bei dem ersten Präparat.

Diese Lösung aber wurde bei etwas höherer Temperatur 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch sie rasch eine blaugrüne Farbe annahm, und sich eine kleine Menge eines ebenso gefärbten Niederschlags abschied. Es wurde filtriert und nach Beendigung der Dialyse eine kleine Probe des Dialysats in der üblichen Weise eingeengt und im Vakuum getrocknet; es hinterblieb ein Rückstand von blauschwarzen Lamellen, die bedeutend besser wasserlöslich waren als die Rückstände des ersten Präparates.

In den Diffusaten waren diesmal nur ganz geringe Spuren von Iridium nachweisbar.

Auf Zusatz von beliebigen Mengen von gesättigter Kochsalz- wie auch Dinatriumphosphatlösung trat in einer 0,2 % Ir enthaltenden Lösung dieses Präparates weder in der Kälte noch in der Wärme eine Veränderung ein, während Zusatz einer $^1/_1$ n Chlorcalciumlösung schon in der Kälte Umschlag der Färbung in graublau und Abscheidung von feinen Flocken des $Ir(OH)_4$-Gels bewirkte.

Dieses Produkt wurde wie das feste kolloidale $Rh(OH)_3$ analysiert.

Analyse.

Angew. Substanzmenge: 0,1793 g.

Gefunden:

0,0428 g Ir = 23,8 % Ir = 32,28 % $Ir(OH)_4$

0,0223 g Na_2SO_4 = 0,00723 g Na = 4,05 % Na.

V. Darstellung von 50% Pd enthaltendem kolloidalen Palladiumhydroxydul $Pd(OH)_2$ aus Palladiumchlorür $PdCl_2$ unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

0,5 g protalbinsaures Natrium
1,5 g wasserfreie Soda.

0,5 g Pd = 0,85 g $PdCl_2$
2,0 g kristallisiertes Natriumacetat.

Das zur Verwendung kommende Palladiumchlorür wurde zunächst fein zerrieben und dann in ganz wenig Wasser unter Zusatz von 1—2 Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst, wozu bei mäßiger Temperatur auf dem Wasserbade ungefähr 2—3 Stunden Zeit erforderlich waren. Dann wurde die Lösung verdünnt.

Es wurde nunmehr 1 Teil protalbinsaures Natrium in 100 Teilen Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3 Teilen wasserfreier Soda in 20 Teilen Wasser versetzt. Dazu wurde unter Schütteln eine Lösung von 1,7 Teilen Palladiumchlorür (= 1 Teil Palladium) in 50 Teilen Wasser, die mit einer Lösung von 4 Teilen kristallisiertem Natriumacetat in 30 Teilen Wasser vermischt war, gegeben. Sodann wurde das Gemisch, das ungefähr die Farbe einer Ferriacetatlösung hatte, kurze Zeit bei 80° auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich die Umsetzung in das kolloidale Palladiumhydroxydul vollzogen hatte:

$$Pd(OCOCH_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow PdCO_3 + 2\,CH_3COONa$$
$$PdCO_3 + H_2O \longrightarrow Pd(OH)_2 + CO_2.$$

Darauf wurde dialysiert und die Diffusate auf Anwesenheit von Palladium geprüft; es konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Nach beendeter Dialyse wurde die ganze Menge in kleinen Portionen bei niederer Temperatur auf dem Wasserbad ein-

geengt und im Vakuum getrocknet. Es hinterblieben Rückstände, die aus dunkelbraunen, zerreiblichen Lamellen bestanden und mit den ursprünglichen Eigenschaften leicht löslich in Wasser waren.

Gegen Elektrolyte verhielt sich das Präparat folgendermaßen:

Eine 0,5% Pd enthaltende Lösung schied auf Zusatz von etwa dem 5fachen Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung erst beim Kochen ein irreversibles Gel von brauner Farbe aus. Gesättigte Dinatriumphosphatlösung rief keine Veränderung hervor.

Auf Zusatz geringer Mengen von $^1/_1$ n Chlorcalciumlösung trat schon in der Kälte Gelbildung von rostbraunfarbigen Flocken ein.

Analyse des Präparates.

Die Substanz wurde zunächst ca. 12 Stunden bei 40° im Trockenschrank und dann im Vakuum getrocknet, worauf sie im Porzellantiegel verascht und mit heißem Wasser mehrmals ausgelaugt wurde. Von dem kohligen Rückstand wurde filtriert und im Filtrat das Natrium als Sulfat bestimmt.

Der Filterrückstand wurde samt dem Filter im Asbestfilterrohr erst im Sauerstoffstrom zur Verbrennung der Kohle geglüht und dann im Wasserstoffstrom reduziert.

1. Analyse.

Angew. Substanzmenge 0,3436 g.

Gefunden:

0,1595 g Pd = 46,33% Pd = 61,22 % $Pd(OH)_2$
0,1372 g Na_2SO_4 = 0,0444 g Na = 12,97 % Na.

2. Analyse.

Angew. Substanzmenge 0,3770 g.

Gefunden:

0,1763 g Pd = 46,98% Pd = 61,67% $Pd(OH)_2$
0,1465 g Na_2SO_4 = 0,0475 g Na = 12,61% Na.

Da die Analyse einen sehr hohen Natriumgehalt anzeigt, wurde die Darstellung mit denselben Mengenverhältnissen wiederholt und das Hydrosol länger gegen Wasser dialysiert.

Da analog der ersten Darstellung vorgegangen wurde, traten auch dieselben Erscheinungen auf, und es resultierten gut wasserlösliche Rückstände.

Die Analyse ergab folgendes:

Angew. Substanzmenge: 0,3096 g.

Gefunden:

0,1458 g Pd = 47,09% Pd = 62,10% $Pd(OH)_2$
0,0289 g Na_2SO_4 = 0,00937 g Na = 3,02% Na.

VI. Darstellung von 40% Pt enthaltendem kolloidalen Platinhydroxydul $Pt(OH)_2$ aus H_2PtCl_6 unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium.

0,6 g protalbinsaures Natrium
0,48 g wasserfreie Soda.

0,4 g Pt = 0,9506 g $H_2PtCl_6 \cdot 3H_2O$
0,88 g $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$.

Es wurde zunächst unter Erwärmen auf dem Wasserbade in die wässrige Lösung einer abgewogenen Menge von kristallinischer Platinchloridchlorwasserstoffsäure bis zur Entfärbung schweflige Säure eingeleitet, und die durch diese Reduktion gewonnene wässrige Lösung von Salzen des zweiwertigen Platins, $PtCl_2$. $PtSO_3$, $PtSO_4$, unter öfterem Überleiten von schwefliger Säure eingeengt bis zur Sirupdicke; schließlich wurde das Produkt im Vakuum getrocknet und so das Salzgemisch als braune hygroskopische Masse erhalten.

Darauf wurden, wie im Ansatz angegeben, zu der wässrigen Lösung von 1,5 Teilen protalbinsaurem Natrium in 100 Teilen

Wasser 1,2 Teile wasserfreie Soda in 20 Teilen Wasser gegeben. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde dann mit einer Mischung versetzt, die bestand aus dem in 30 Teilen Wasser gelösten, oben beschriebenen Reduktionsprodukt der Platinchloridchlorwasserstoffsäure und 2,2 Teilen Natriumacetat in 20 Teilen Wasser. Dadurch ging das Platino-Salzgemisch in Platinoacetat über, das annähernd die Farbe einer Ferriacetatlösung besaß. Durch Erwärmen bei ca. 70° auf dem Wasserbade wurde die Umwandlung des Platinoacetats in das kolloidale Platinhydroxydul bewirkt:

$$Pt(OCOCH_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow PtCO_3 + 2\,CH_3COONa$$
$$PtCO_3 + H_2O \longrightarrow Pt(OH)_2 + CO_2.$$

Darauf wurde dialysiert.

Die ersten Diffusate wurden auf Anwesenheit von Platin geprüft, es konnte aber in keinem nachgewiesen werden. Da während der Dialyse eine geringe Abscheidung eintrat, wurde das Dialysat filtriert.

Das Produkt wurde dann in kleinen Portionen bei niederer Temperatur auf dem Wasserbade eingeengt und im Vakuum getrocknet; die Rückstände, die aus rotbraunen, spröden Lamellen bestanden, waren leicht kolloidal löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe.

In seinem Verhalten gegen Elektrolyte konnte an diesem Präparat folgendes beobachtet werden:

Eine 0,5% Pt enthaltende Lösung zeigte auf Zusatz vom 8—10fachen Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung nur beim Erwärmen eine Trübung; beliebige Mengen einer gesättigten Dinatriumphosphatlösung riefen weder in der Kälte noch in der Wärme irgend eine Veränderung hervor. Dagegen trat schon in der Kälte rotbraune Ausflockung ein auf Zusatz von dem doppelten Volumen einer $^1/_1$ n Chlorcalciumlösung.

Analyse des Präparates.

Die Substanz wurde 12 Stunden bei 40° im Trockenschrank und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, dann im Porzellantiegel verascht und mit heißem Wasser mehrmals ausgelaugt. Von dem Rückstand wurde filtriert und im Filtrat das Natrium als Sulfat bestimmt. Der Filterrückstand wurde direkt im Tiegel geglüht und das metallische Platin gewogen.

1. Analyse.

Angew. Substanzmenge: 0,4216 g.

Gefunden:

0,1643 g Pt = 38,97% Pt = 45,76% $Pt(OH)_2$
0,1637 g Na_2SO_4 = 0,0530 g Na = 12,62% Na.

2. Analyse.

Angew. Substanzmenge: 0,4027 g.

Gefunden:

0,1559 g Pt = 38,72% Pt = 45,46% $Pt(OH)_2$
0,1581 g Na_2SO_4 = 0,05127 g Na = 12,44% Na.

Da nach diesen beiden Analysen der Natriumgehalt des Präparates sehr hoch war, d. h. nicht lange genug dialysiert worden war, wurde die Darstellung wiederholt und dabei etwas länger dialysiert.

Es traten hier dieselben Erscheinungen auf, wie bei dem ersten Präparat.

Die Analyse wurde in analoger Weise ausgeführt.

Analyse des II. Produktes:

Angew. Substanzmenge: 0,3521 g.

Gefunden:

0,1337 g Pt = 37,97% Pt = 44,59% $Pt(OH)_2$
0,0742 g Na_2SO_4 = 0,0240 g Na = 6,84% Na.

Kolloidales Rhodium.

Im Anschluß an diese Untersuchungen über die kolloidalen Hydroxyde der Metalle der Platingruppe wurde noch das kolloidale Rhodium dargestellt:

Wie schon oben erwähnt, sind bereits einige dieser Platinmetalle in fester kolloidaler Form dargestellt worden, und zwar waren es C. Paal und Conrad Amberger[1], denen es gelang unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium festes kolloidales Palladium und Platin durch Reduktion mit Hydrazinhydrat, Osmium durch Reduktion mit Hydrazinhydrat oder Aluminium und endlich Iridium durch Reduktion mit Natriumamalgam zu erhalten.

In den folgenden Versuchen wurde zunächst die Reduktion mit Hydrazinhydrat vorgenommen, um zu dem kolloidalen Rhodium zu gelangen, aber erst die Anwendung von Formaldehyd führte zum Ziele.

Darstellung von kolloidalem Rhodium durch Reduktion von Rhodiumsesquichlorid Rh_2Cl_6 in Gegenwart von protalbinsaurem Natrium.

Es wurde zunächst versucht ein 25% Rh enthaltendes Präparat darzustellen unter Anwendung von Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel.

0,3 g protalbinsaures Natrium (25 ccm H_2O)
0,1 g Rh = 0,270 g Rh_2Cl_6 (25 ccm H_2O)
Alkali
5—6 Tropfen Hydrazinhydrat.

Bevor dieser Versuch ausgeführt wurde, wurde ein orientierender Reagenzglasversuch mit wenig Substanz an-

[1] Ber. **37**, I, 124 [1904]; **38**, II, 1398 [1905]; **40**, II, 1392 [1907].

gestellt, nach dem ein scheinbar haltbares Rhodiumhydrosol erhalten wurde.

Die Ausführung dieses Versuches mit etwas größeren Mengen aber zeigte, daß die Reduktion außerordentlich stürmisch vor sich ging; schon nach kurzer Zeit hatte sich ein dichter schwarzer Niederschlag von elementarem Rhodium abgesetzt, während die überstehende Lösung eine dunkle Trübung zeigte.

Ein weiterer Versuch wurde mit nur 2 Tropfen Hydrazinhydrat gemacht, aber auch so schied sich nach einigen Stunden das Rhodium als schwarzer Niederschlag ab.

In einem dritten Versuch wurde die Menge des Hydrazinhydrats auf nur einen Tropfen herabgesetzt, und nun blieb die dunkelbraune Lösung im durchfallenden Licht klar.

Nach 2tägigem Dialysieren gegen Wasser aber erschien ein feiner Niederschlag, von dem nach beendeter Dialyse filtriert wurde.

Von dem Filtrat wurden mehrere Proben in der üblichen Weise vorsichtig zur Trockne gebracht, doch waren die Rückstände nur sehr schwer wasserlöslich.

Im folgenden wurden diese Versuche wiederholt unter Anwendung von Formaldehyd als Reduktionsmittel.

Die mit Alkali versetzte Lösung von 3 Teilen protalbinsaurem Natrium in 50 Teilen Wasser wurde mit der wässrigen Lösung von 2,7 Teilen Rhodiumsesquichlorid (= 1 Teil Rhodium) in 25 Teilen Wasser gemischt und diese Lösung mit 3 Tropfen Formaldehyd reduziert. Durch ca. 1stündiges Erwärmen bei 40° auf dem Wasserbade färbte sich die Lösung allmählich dunkelbraun, ohne daß eine Abscheidung erfolgt wäre.

Während der darauffolgenden Dialyse wurden ab und zu einige Tropfen Natronlauge zugesetzt, um das Präparat durch die Dialyse nicht zu sehr an Alkali verarmen zu lassen.

Der Rückstand einer zur Trockne gebrachten Probe war schon im kaltem Wasser gut löslich mit brauner Farbe.

Darauf wurde die Gesamtmenge getrocknet und zwar ein Teil vorsichtig auf dem Wasserbade, der andere Teil im Vakuum über Schwefelsäure.

Während jener nur schwer in warmem Wasser löslich war, löste sich dieser Rückstand sehr leicht.

Weiter wurde noch ein 33,3% Rhodium enthaltendes Präparat angesetzt, bei dessen Darstellung dieselben Erscheinungen auftraten wie oben angeführt.

Die Rückstände, die aus schwarzen, spröden glänzenden Lamellen bestanden, waren wieder gut wasserlöslich.

Die Analyse wurde analog der oben beschriebenen Analyse des Rhodiumtrihydroxyds ausgeführt:

Analyse:

Angew. Substanzmenge: 0,2206 g.

Gefunden:

0,0728 g Rh = 33,00% Rh

0,0387 g Na_2SO_4 = 0,0125 g Na = 5,69% Na.

Bemerkenswert war bei diesen Untersuchungen, daß auch schon ein geringer Überschuß des Reduktionsmittels ($NH_2 \cdot NH_3(OH)$ und HCOH) derartige gelbildende Wirkungen ausübte.

Vita.

Ich, Johannes Ewald Büttner, ev.-luth. Konfession, wurde geboren am 17. September 1888 zu Zittau i. S.

Nach erhaltenem Elementarunterricht trat ich in das städtische Gymnasium zu Zittau ein, das ich Ostern 1908 mit dem Reifezeugnis verließ.

Von dieser Zeit an widmete ich mich dem Studium der Chemie auf der Technischen Hochschule zu Dresden und den Universitäten Marburg und Leipzig, woselbst ich die beiden chemischen Verbandsexamina ablegte.